

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年12月9日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/107297 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G09F 9/30

コニカミノルタ テクノロジーセンター株式会社内  
Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006690

(22) 国際出願日: 2004年5月12日 (12.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-152403 2003年5月29日 (29.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大久保 康 (OKUBO, Yasushi) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタ テクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 清原 一人 (KIYOHARA, Kazuto) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタ テクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 川邊 里美 (KAWABE, Satomi) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

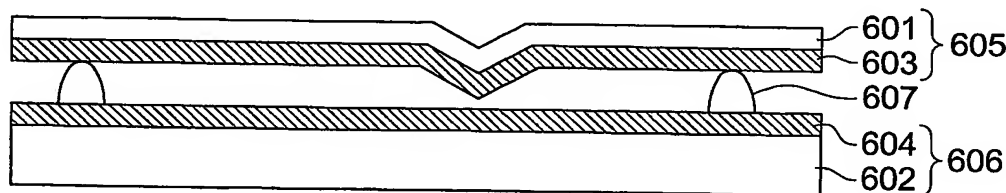
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT FILM FOR DISPLAY SUBSTRATE, DISPLAY SUBSTRATE USING THE FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, LIQUID CRYSTAL DISPLAY, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DISPLAY, AND TOUCH PANEL

(54) 発明の名称: ディスプレイ基板用透明フィルム、該フィルムを用いたディスプレイ基板およびその製造方法、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、およびタッチパネル



(57) Abstract: A transparent film for a display substrate, comprising cellulose ester, characterized in that the content of plasticizer is less than 1% and the film is extended in both a carrying direction and a lateral direction by 3 to 100%.

(57) 要約: ディスプレイ基板用透明フィルムにおいて、セルロースエステルを含有し、且つ、可塑剤含有量が1%未満であって、搬送方向と巾手方向とそれぞれに3~100%延伸されていることを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムである。

## 明細書

ディスプレイ基板用透明フィルム、該フィルムを用いたディスプレイ基板およびその製造方法、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、およびタッチパネル

## 技術分野

本発明は、線膨張率が低くディスプレイ基板に用いて有用なディスプレイ基板用透明フィルムおよびその製造方法に関し、また該ディスプレイ基板用透明フィルムを基板として用いた液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、タッチパネルに関する。

## 背景技術

従来液晶表示素子、有機エレクトロルミネッセンス（EL）表示素子、プラズマディスプレイ素子、電子ペーパー等の電子ディスプレイ素子用基板、あるいはCCD、CMOSセンサー等の電子光学素子用基板、あるいは太陽電池用基板としては、熱安定性、透明性の高さ、水蒸気透過性の低さからガラスが用いられてきた。しかし、最近携帯電話あるいは携帯用の情報端末の普及に伴い、それらの基板用として割れやすく比較的重いガラスに対し屈曲性に富み割れにくく軽量の基板が求められるようになった。

しかし液晶表示素子では複屈折を用いて表示のオンオフを行うため、複屈折が小さいことが必要である。さらにプラスチック基材上に各種の機能性薄膜を形成する際に高温下にさらされるため、高い耐熱性が必要である。中でもディスプレイ基板

として必須の機能性薄膜である透明導電膜を、低抵抗な結晶性の薄膜で形成するためには 180℃以上の高温に耐えることが必要である。そして当然無色透明である必要がある。こうした 3 点の物性を全て有する必要があるため、多くのプラスチック基材はこうしたディスプレイ向けの用途に向かないことがすぐに理解される。

- 5      このような物性を満たすプラスチック基材として、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートあるいは特開平 5-142525 号公報に記載のポリエーテルスルホンとアクリル系基板を張り合わせた透明フィルム等をプラスチック基板として使うことが提案され一部で採用されるようになったが、実際にプラスチック基板を用いて液晶表示素子、有機 EL 素子などを作成してみると、ガラス基板を用いた場合
- 10    合には見られなかった各種の不具合が生じることが判明した。

まず、ガラス基板と違ってプラスチック基板は、水蒸気や酸素といったディスプレイを構成する素子に悪影響を与える気体を多かれ少なかれ透過してしまうという欠点を有していた。

- このような欠点を克服するために、ガスバリア性の高い無機薄膜を真空蒸着やスパッタ法などによってプラスチック基板を被覆することが行われており、実際この
- 15    ような手法によって形成された、例えば酸化珪素層などによって、プラスチック基材の透湿度を低減できることが明らかになっている。

- ところがプラスチック基板には、ガラス基板より 1～2 桁大きい熱膨張率を有しているために、プラスチック基板上に設けた機能性薄膜が割れたり、画素がずれる
- 20    といった問題が発生することが明らかとなっている。前記ガスバリア性無機薄膜においても、割れが発生すると透湿度は著しく増大してしまう。また透明導電膜においては、割れが発生すると導電率が低下する。

一般にプラスチックフィルムの熱や湿度に対する膨張率は延伸によって低減が

可能であることが知られているが、延伸操作は複屈折も増大させるため、前述の P E S 等を延伸してもディスプレイ用に適するプラスチック基板を得ることはできなかった。

従って、低複屈折、高耐熱性、高透明性の 3 点の物性だけでなく、低熱膨張率を  
5 有する透明プラスチック基材はこれまで見出されていなかった。

また、水分・酸素の透過を抑制するガスバリア層を設ける手法としては通常、真空蒸着法、スパッタリング法、真空プラズマ C V D 法等で形成されているが、これらの方法では装置が複雑かつ大掛かりのために生産性が低く、無機薄膜の付与は高価なものとなっていた。

10 従って、本発明の第一の目的は、液晶ディスプレイ用、有機 E L ディスプレイ用、またはタッチパネル用に、透明性、耐熱性が高く、複屈折が少なく、かつ低熱膨張率である透明プラスチックフィルムを提供することであり、

本発明の第二の目的は、透湿度が低く、耐久性の高いガスバリア膜を簡便なプロセスによって設ける手段を提供することであり、

15 本発明の第三の目的は、画像の歪み・色ずれの少ない液晶ディスプレイ、タッチパネル、また発光輝度の高い有機 E L ディスプレイを提供することである。

#### 発明の開示

上記課題に対して、本発明者らはセルロースエステルフィルムに着目した。セル  
20 ロースエステルフィルムは低複屈折で高透明であるプラスチックであり、このような特徴を生かして液晶ディスプレイにおいて偏光子を保護するフィルムとして一般的に用いられているためである。

しかしながら、セルロースエステルは吸湿性の樹脂であり、吸湿膨張係数が大き



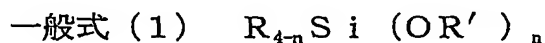
いという欠点があった。従来、セルロースエステル樹脂のこの欠点を補うために、リン酸エステルなどといった可塑剤が5～20質量%も添加されている。しかし一方で可塑剤はセルロースエステルのガラス転移温度を下げ、熱膨張率を増大させるといった欠点を有していることが判明した。

- 5       そこで本発明の発明者らが鋭意検討を行ったところ、可塑剤含有率を一定以下に抑えることで高いガラス転移温度を達成しつつ、かつセルロースエステルフィルムを2軸に延伸することで熱膨張係数の低減が達成することができること、さらに、驚くべきことに、セルロースエステルは延伸しても発生する複屈折が小さく、複屈折の制御に優れること、また可塑剤添加量の低下によるデメリットはガスバリア層
- 10       を形成することによって押さえられることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の上記目的は以下の手段によって達成される。

1.   ディスプレイ基板用透明フィルムにおいて、セルロースエステルを含有し、且つ、可塑剤含有量が1%未満であって、搬送方向と巾手方向とそれぞれに3～100%延伸されていることを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルム。

- 15       2.   前記セルロースエステルと下記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を含有することを特徴とする前記1に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。



(式中、R、R' は水素原子または1価の置換基を表し、nは3または4である。)

- 20       3.   前記セルロースエステルと前記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物が、下記一般式(2)で表され、前記一般式(2)で表される無機高分子化合物の質量の和が、前記透明フィルムに対して40質量%未満であることを特徴とする前記2に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

一般式 (2)  $R_{4-n}SiO_{n/2}$

(ここにおいて、Rは前記一般式 (1) と同義である。)

4. イソシアナート基、チオイソシアナート基、酸無水物残基のいずれかを複数有する有機架橋剤を1～20質量%含有させ、セルロースエステルを架橋させたことを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

5. 前記セルロースエステルの数平均分子量が、100000以上であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

6. 前記セルロースエステルの置換基が、下記の式 (A) および (B) を満たすセルロースエステルであることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

式 (A)  $0 \leq Y \leq 1.5$

式 (B)  $1.0 \leq X + Y \leq 2.9$

(ここで、Xはアセチル基による置換度、Yはアルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。)

7. 前記セルロースエステルのアセチル基による置換度が2.2以上2.9未満であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

8. 架橋ポリマーを含有し、前記セルロースエステルと前記架橋ポリマーとがセミIPN (半相互貫入型網目構造) 型ポリマーアロイを形成していることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

9. 前記架橋ポリマーが前記ディスプレイ基板用透明フィルムに対し、5～

50質量%含有されていることを特徴とする前記8に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

10. TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上で、かつMD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるセルロースエステルフィルムからなることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

11. 波長590nmでの面内リターデーション値を $R_0(590)$ とし、波長480nmでの面内リターデーション値を $R_0(480)$ としたとき、その比 $[R_0(480)/R_0(590)]$ が0.8以上1.0未満であることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

12. 前記1～11のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上または防湿膜が設けられた面と反対側の面に透明導電膜が設けられていることを特徴とするディスプレイ基板。

13. 前記防湿膜が主として酸化珪素から構成されていることを特等とする前記12に記載のディスプレイ基板。

14. 前記防湿膜および前記透明導電膜が大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって形成されたことを特徴とする前記12または13に記載のディスプレイ基板。

15. 前記12～14のいずれか1項に記載のディスプレイ基板を用いた液晶ディスプレイ。

16. 前記12～14のいずれか1項に記載のディスプレイ基板を用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

17. 前記12～14のいずれか1項に記載のディスプレイ基板を用いたタッチパネル。

5 18. 流延製膜法によりディスプレイ基板用透明フィルムを製造する方法であって、流延用支持体上に、セルロースエステルを含有し、且つ、可塑剤含有量が1%未満のドープを流延し、ウェブを形成した後、前記ウェブを搬送方向と巾手方向とそれぞれに3～100%延伸し、前記ウェブを乾燥することを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムの製造方法。

10 19. 前記18に記載の製造方法で製造したディスプレイ基板用透明フィルム上に、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって、防湿膜および透明導電膜を形成することを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

15 20. 前記高周波電圧の周波数が100kHz～2.5GHzの範囲であり、かつ供給電力が1W/cm<sup>2</sup>～50W/cm<sup>2</sup>の範囲であることを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

21. 前記高周波電圧の周波数が100kHz～150MHzの範囲であることを特徴とする前記20に記載のディスプレイ基板の製造方法。

20

#### 図面の簡単な説明

第1図は、大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理装置の一例を示す図である。

第2図は、ロール電極の金属等の導電性母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

第3図は、印加電極としての角筒型固定電極群の1個を取り出した角筒型固定電極の母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

第4図は、液晶表示素子の斜視図である。

第5図は、有機EL素子の構成例を示す概念図である。

第6図は、タッチパネルの一例を示す断面図である。

#### 10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるディスプレイ基板用透明フィルムとは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル等の電子デバイス用の支持体乃至基板として用いられる透明フィルムをさす。

15 これらのディスプレイ基板用透明フィルムとしては、前記液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイおよびタッチパネル等電子デバイスを構成する各種の機能性薄膜をしっかりと支持すること、屈曲性に富み割れにくく軽量であることが必要である。

また、一方で前記ディスプレイ基板は、形成したディスプレイ素子を水分、酸素等外気の影響から遮断して用いる必要があり、基板として用いるには、水分・酸素等の透過性が低いことが要求される。従って、通常は、プラスチックフィルムを基板として用いる場合には、フィルム上に酸化珪素膜等の防湿性を有する薄膜を形成している。

また、前記ディスプレイ素子を構成する共通の機能性薄膜としては導電性薄膜が用いられ、例えば透明導電膜としてITO等の膜が用いられる。

これらの薄膜は、基本的には金属酸化物薄膜であり、ガラス等の熱或いは湿度による伸縮の少ない基板上に形成したときには問題とならないが、プラスチックから  
5 構成される基板は熱・湿気による膨張・収縮が大きいため、その製造工程における熱履歴（各種の材料の蒸着や、スパッタリング等の基板処理により基板温度が上昇する）が、基板の伸縮を引き起こし、各層間の例えば光学的な位置ズレを引き起こすほか、特に、基板上に形成した前記金属酸化物薄膜は、その脆さのため、熱・湿気による膨張・収縮によりクラックが入りやすく、特性が変化しやすい。

10 従って、前記電子デバイス用の支持体乃至基板として用いられるプラスチックフィルムは、電子デバイスを構成する機能性薄膜の製造における温度・湿度の急激な変化による伸縮が少なく、形成された薄膜の破壊（ひび割れや剥離等）が少ないこと、また、折り曲げ等によっても、形成された前記機能性薄膜例えば、防湿膜や透明導電膜等に容易にひびが入ったりしないこと等が要求される。

15 更に、表示装置が使用される環境での温度・湿度の変化（例えば液晶表示装置のバックライトからの熱）による基板の伸縮が、同様に基板上に形成された防湿膜や導電膜の特性の変化を起こさせないことも必要である。

これまで基板材料として使用されているガラスは線膨張率が低く、基板として、或いは保護シートとして用いて素子を封止する場合にも好ましいものであった。

20 本発明者らは、基板材料として、ガラスに代わるものとして、TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上で、MD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるフィルムが適していることを見いだした。

本発明のディスプレイ基板用透明フィルムは、このような性能を有しており、セルロースエステルを含有し、且つ、可塑剤含有量が1%未満であって、搬送方向と巾手方向とそれぞれに3~100%延伸されていることを特徴とする。

5 本発明のディスプレイ基板用透明フィルムは、キャスト法（流延法）によって形成されるセルロースエステルフィルムであることが好ましい。ここで、セルロースエステルフィルムの製造において、セルロースエステルフィルムを幅手方向に延伸する際に、機械搬送方向を以下、MD方向と呼び、機械搬送方向と垂直な方向をTD方向という。

10 ディスプレイ基板用透明フィルムの線膨張率が前記範囲内にあるとき、フィルム上に形成された前記防湿膜或いは透明導電膜等の機能性薄膜は、製造時の熱履歴、或いは素子が基板上に形成された後、熱による伸縮、或いは、基板の折り曲げ等によるストレスに曝された場合でも、前記機能性薄膜の特性が損なわれることがない。

本発明において、ディスプレイ基板用透明フィルムの線膨張率は熱応力歪み測定（TMA）における温度-歪み曲線から求めることが出来る。

15 実際の測定装置としては、セイコーインスツルメンツ社製TMA-SS6100を用い、膜厚100 $\mu$ m、幅4mmの試料を、チャック間距離20mmで固定し、室温から180℃まで一旦昇温して残留ひずみをとった後、再び室温から5℃/min.で180℃迄昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求める。例えば、フィルム材料の温度が1度上昇して、寸法が1m当たり、0.001mm（1 $\mu$ m）  
20 膨張する場合、該支持体の熱膨張率は、1ppmということになる。

従って、本発明に係わるディスプレイ基板用透明フィルムは、セルロースエステルを含有するフィルムであり、防湿膜、透明導電膜等の機能性薄膜を該フィルム上に形成して前記各種電子デバイスの基板として用いることが出来る。

セルロースエステルとしては、トリアセチルセルロース、また、アセチル基、プロピオニル基又はブチリル基等との混合脂肪酸セルロースエステルでもよく、総アシル基の置換度の合計（総置換度）が1.5を超えているセルロースエステルが好ましく用いられる。

- 5      セルロースを形成するグルコースユニットは、結合できる3つの水酸基を有しており、例えば、セルローストリアセテートにおいて、グルコースユニットの3個の水酸基全てがアセチル基が結合している場合には、アセチル基による置換度は3.0である。

- 10      ただし実際には全ての水酸基を置換することは、高分子反応による合成上困難であり、かつ完全にアシル化されたセルロースエステルは溶剤への溶解性が低く、溶液の粘度が高く、生産性が低いために好ましくない。

実際、トリアセチルセルロース（TAC）と一般的に呼ばれるものでも、アセチル置換度が2.8～2.9のものが使用されている。本発明のセルロースエステルにおけるトリアセチルセルロース（TAC）も、この範囲のものを表す。

- 15      またジアセチルセルロース（DAC）と一般的に呼ばれるものも、実際にはアセチル置換度は2.2～2.5程度であり、本発明のセルロースエステルにおけるジアセチルセルロース（DAC）も、この範囲のものを表す。従って、本発明のセルロースエステルにおいて、好ましいアセチル置換度は2.2～2.9である。

- 20      これらアシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

これらのアシル基は、グルコース単位の2位、3位、6位に平均的に置換していても良いし、例えば、6位に高い比率で置換するなどの分布をもった置換がなされていても良い。



本発明において用いられるセルロースエステルは後述するような有機－無機ハイブリッド、或いは、架橋といった改良手段を、より有効なものとするために、下記式 (A) および (B) を満たすセルロースエステルであってよい。

式 (A)  $0 \leq Y \leq 1.5$

5 式 (B)  $1.0 \leq X + Y \leq 2.9$

ここにおいて、Xは、骨格となるセルロースの水酸基のアセチル基による置換度を、Yは、アルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。

セルロースにおけるグルコース単位中の水酸基は3つあり、これら全てが置換されたとき  $X + Y = 3.0$  である。

- 10 これらセルロースエステルを構成するエステル基がアセチル基であることで、高い耐熱性と低い線膨張率のセルロースエステルが得られる。また、後述する有機－無機ハイブリッドによる改質効果を高めるために、残留する水酸基がアルコキシシリル基を有する置換基で置換されていてもよい。例えば、セルロースの水酸基のうち一部が例えばこれと反応するシランカップリング剤により置換されているもの
- 15 が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等、グリシド系、イソシアネート系が好ましく、特にイソシアネート系が好ましく、特に好ましいシランカップリング剤としては、γ-イソシアネートプロ
- 20 ピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらとの反応によりセルロースエステルに置換されたアルコキシシリル基は、前記一般式 (1) で表されるアルコキシシランと重縮合することで一体となって有機－無機ハイブリッドによるセルロース－シリカハイブリッドポリマーフィルムを構成する。しかしながら、アルコキシ

シリル基による置換度Yが大きくなると透明フィルムの網目構造が密となりすぎ、もろいフィルムとなってしまうので、Yは1.5以下が好ましい。

また、前記のセルロースエステルにおいて、 $X+Y$ は1.0以上2.9以下の範囲のものが樹脂の溶解性が高く、高濃度のドープを作製でき、製膜・乾燥時により  
5 有利であり好ましい。

セルロースエステルは複屈折の波長分散特性が正となる樹脂として好ましく、また、セルロースエステルには、水酸基が存在しているため、これらの水酸基を前記のようにアルコキシシリル基を有する置換基により置換してもよい。このようなセルロースエステルを骨格として、安価で低複屈折であり、複屈折の波長分散が正分散で耐熱性の高い透明フィルムを構成することができる。  
10

複屈折の波長分散が正分散とは、例えば、該高分子を可溶性溶媒に溶解させてガラス板上にフィルム乾燥時の厚みが $100\mu\text{m}$ になるように流延・乾燥させてフィルムを作製し、該高分子からなるフィルムの波長 $480\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(480)$ 、波長 $590\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(590)$ を測定し、その比 $[R_0(480)/R_0(590)]$ が1より小さいものをいう。  
15

本発明の積層フィルムに用いられる透明支持体においては、前記波長 $480\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(480)$ を波長 $590\text{nm}$ における面内リターデーション値 $R_0(590)$ で除した値、 $R_0(480)/R_0(590)$ が0.8以上、1.0未満であることが好ましい。  
20

複屈折の波長分散が正の透明フィルムにおいては、可視光の全波長領域で偏光の補償が可能であり、複屈折を利用した表示方法を採用している液晶パネルにおいては色ずれがなく、有機EL表示素子においてはコントラストが良好である。

本発明に用いられるセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げる事が出来る。また、これらから得られたセルロースは、それぞれを単独であるいは任意の割合で混合使用することが出来るが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

- 5 本発明に用いられるセルロースエステルの分子量は数平均分子量( $M_n$ )で70,000~200,000のものが、得られるフィルムの弾性率と、ドープの粘度や製膜速度の観点から好ましく、100,000~200,000のものが更に好ましい。本発明で用いられるセルロースエステルは $M_w/M_n$ 比が3.0未満であるが、好ましくは1.4~2.3である。

- 10 セルロースエステルの平均分子量及び分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用い測定できるので、これを用いて数平均分子量( $M_n$ )、重量平均分子量( $M_w$ )を算出し、その比を計算することができる。

測定条件は以下の通りである。

溶媒：           メチレンクロライド

- 15 カラム：       Shodex K806, K805, K803G (昭和電工 (株) 製を3本接続して使用した)

カラム温度：25℃

試料濃度：   0.1質量%

検出器：     RI Model 504 (GLサイエンス社製)

- 20 ポンプ：      L6000 (日立製作所 (株) 製)

流量：       1.0ml/min

校正曲線： 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン (東ソー (株) 製)  $M_w=1000000\sim500$ 迄の13サンプルによる校正曲線を使

用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

本発明に用いられるセルロースエステルは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸（例えば、酢酸）や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のような酸性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基に対応する有機酸（酢酸、プロピオン酸）またはそれらの酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸）を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースエステルを合成する。また他のアシル化剤を併用して用いる場合、例えばプロピオニル基に対応するプロピオニル化剤の使用量を、合成するエステルが必要な置換度の範囲となるように調整する。反応溶媒の使用量は、セルロース100質量部に対して、100～1000質量部であることが好ましく、200～600質量部であることが更に好ましい。酸性触媒の使用量は、セルロース100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、更に好ましくは、0.4～10質量部である。

反応温度は10～120℃であることが好ましく、20～80℃であることがさらに好ましい。また、アシル化反応が終了してから、必要に応じて加水分解（ケン化）して、置換度を調整してもよい。反応終了後、反応混合物を沈澱のような慣用の手段を用いて分離し、洗浄、乾燥することによりセルロースエステルが得られる。

セルロースエステルを、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチルまたメタノール、エタノール等の有機溶媒に10～35質量%の濃度（更に好ましくは、15～25質量%）で溶解した溶液をドープというが、セルロースエステルを溶解して得られるドープ液に、更に、必要に応じて添加剤を添加し、支持体（ベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体）上にドープ液を流延（キャスト

工程)した後、加熱して溶剤の一部を除去(支持体上乾燥工程)した後、支持体から剥離し、剥離したフィルムを乾燥(フィルム乾燥工程)してセルロースエステルフィルムを得る。乾燥後に、詳しくは後述するが、必要に応じてMD方向、TD方向に延伸を行う。MD方向、TD方向にそれぞれ同時延伸または逐次延伸により3  
5 ~100%の延伸を行うことで分子の配向が起こりフィルムの線膨張率は低減される。

本発明のディスプレイ用透明基板フィルムは、セルロースエステルを好ましくは、  
50~100重量%、より好ましくは、75~95重量%、含有する。本発明のデ  
ィスプレイ用透明基板フィルムは、セルロースエステルに加えて、後述の無機高分  
10 子、架橋剤、架橋ポリマー等の構成成分を好ましくは、0~50重量%、より好ま  
しくは、5~25重量%、含有する。

通常の写真用セルロースエステルフィルム、偏光子保護用セルロースエステルフ  
ィルムには、フィルムの透湿度を下げたり製膜性を良好にするために可塑剤が1~  
20質量%添加されているが、本発明のディスプレイ用透明基板フィルムでは、前  
15 記線膨張率を低いものとするために、フィルム中の可塑剤の含有量が1%未満であ  
ることが好ましい。

本発明において、可塑剤とは分子量1000未満の低分子化合物であり、かつ化  
学的に不活性(セルロースエステルと結合をしたり、それ自身が重合するといった、  
化学的な反応が起きないもの)と定義する。

20 これまで、写真用ネガフィルムの支持体としてのセルロースエステルフィルム、  
液晶ディスプレイの偏光子保護用セルロースエステルフィルムには5~20質  
量%もの可塑剤が含まれていた。

これは、セルロースエステルの親水性が高いがために、セルロースエステルをフ

フィルムに成形した際にフィルムの透湿度や湿度膨張係数が実用上大きすぎるという欠点を補うために添加されている。すなわち、可塑剤にはセルロースエステルフィルムの透湿度を低下させ、湿度膨張係数を低減させるという効果がある。

しかし本発明の発明者らによれば、可塑剤が添加されることによって大幅なガラス転移温度の低下、熱膨張率の上昇といった好ましくない物性変化が起きることが明らかとなった。

前述の通り、ディスプレイ基板用フィルムとしては耐熱性、低熱膨張率が必須の条件であるため、本発明では可塑剤の添加量は1%未満とした。1%未満の添加であれば、前記フィルムに対する上記悪影響は最小限にとどめることができる。より好ましくは0.3%未満であり、最も好ましくは含有しないこと(0%)である。

なお可塑剤を添加量が1%未満と少ないことにより、透湿度の増加、湿度膨張係数の増加といった好ましくない特性も発生するが、これらの特性はセルロースエステルフィルムに、後述するガスバリア層を形成することによって、水蒸気の吸収、透過を抑えることができるため、ディスプレイ用基板フィルムとして使用する上では問題となることはない。また湿度膨張係数は、熱膨張率と同様に、後述する延伸操作によって低減することもできる。

なお本発明に用いることのできる可塑剤としては、例えば多価アルコールエステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤等を用いることができる。

具体的には、例えば、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、

トリブチルホスフェート、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチロールプロパントリベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラベンゾエート、ジペンタエリスリトールペンタベンゾエート等を用いることが出来る。これらの可塑剤は2種以上混合して用いることも出来る。

また必要に応じて、特定の機能を有する低分子化合物を本発明のディスプレイ用透明基板フィルムに添加してもよい。このような機能性低分子化合物としては、ディスプレイ基板内部の素子が紫外線により劣化しないために用いられる紫外線吸収剤、リタデーション調整剤、ディスプレイ基板の色調を調整するために用いられる染料、これらの機能性材料の酸化を防ぐ酸化防止剤、などが挙げられる。

これらの低分子化合物についても、セルロースエステルフィルム中に総和で1質量%未満である必要がある。

紫外線吸収剤は、例えば、液晶表示装置を太陽光線等に曝されるような室外での液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明においては、特に波長370nmでの透過率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下、更に好ましくは2%以下である。

本発明においては、分子内に芳香族環を2つ以上有する紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

本発明に用いられる紫外線吸収剤は特に限定されないが、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベ

ンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。好ましく用いられる紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。本発明に用いられる紫外線吸収剤の具体例として、例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシシルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノンやチヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、ビン327、チヌビン328等のチヌビンは何れもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の市販品で、好ましく使用出来る。

紫外線吸収剤は2種以上の混合物であってもよい。また、紫外線吸収剤としては高分子紫外線吸収剤も好ましく用いることが出来、特に特開平6-148430号記載のポリマータイプの紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

紫外線吸収剤の添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソラン等の有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にデゾルバーやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

紫外線吸収剤の使用量は、化合物の種類、使用条件等により一様ではないが、セルロースエステルフィルムの場合、乾燥膜厚が30~200 $\mu$ mの場合は、余り多い場合は可塑剤としても作用するので、線膨張率の悪化しない範囲、即ち、前記可塑剤と



同様1質量%未満が好ましい。

その他、酸化防止剤、色味調整のためのアンスラキノン系染料等を添加すること  
も出来る。

酸化珪素等の微粒子マット剤、有機物によって表面処理された酸化珪素等のマッ  
5 ト剤微粒子を加えてもよい。微粒子の平均径が大きい方がマット効果は大きく、平  
均径の小さい方は透明性に優れるため、微粒子の一次粒子の平均径は5～50nm  
が好ましく、更に好ましくは7～20nmである。

酸化珪素の微粒子としては特に限定されないが、例えば日本アエロジル(株)製  
のAEROSIL(アエロジル)200、200V、300、R972、R972  
10 V、R972CF、R974、R202、R805、R812、OX50、TT6  
00等が挙げられ、AEROSIL(アエロジル)200、200V、R972、  
R972V、R974、R202、R805、R812が好ましい。

各種添加剤はドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してイ  
ンライン添加してもよい。特にマット剤は濾過材への負荷を減らすために、一部ま  
15 たは全量をインライン添加することが好ましい。

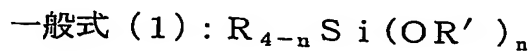
添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、  
少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの  
量は、溶剤100質量部に対して1～10質量部で、より好ましくは、3～5質  
量部である。

20 本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキ  
サー(東レエンジニアリング製)、SWJ(東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer)  
等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

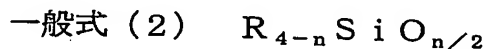
また、セルロースエステルを含有する本発明のディスプレイ基板用透明フィルム

は、有機－無機ハイブリッドとよばれる手法によって改質されていてよい。有機－無機ハイブリッドとは、有機物と無機物を混合することにより有機物、無機物双方の性質を併せもつ材料を得る手法である。

5 本発明においては、有機物としては前述のセルロースエステル、無機物としては前記一般式（１）に示されるようなアルコキシシラン類を、加水分解重縮合した無機高分子が好ましく用いられる。



10 この加水分解重縮合物の添加量としては、一般式（１）で表されるアルコキシシラン化合物が加水分解重縮合して形成される無機高分子を前記一般式（２）で表した際に、該無機高分子がフィルム全体に対し１～２０質量％以下の量で含有することが好ましい。



15 親水性基を多く有する無機高分子が添加されることにより、セルロースエステル分子間の水素結合が強固となり、ガラス転移温度が上昇するという効果が見られる。しかし一定量以上の添加するとディスプレイ用基板フィルムが脆くなるというデメリットが発生するため、２０質量％以下の添加量が好ましい。より好ましくは３～１５質量％、さらに好ましくは５～１０質量％の添加が好ましい。

20 上記の添加量の範囲であれば、有機－無機ハイブリッドによって改質されたセルロースエステルフィルムによるディスプレイ基板用透明フィルムは、さらに好ましい特性を有する。

なお前記一般式（１）中、 $R'$  はアルキル基であり、 $R$  は水素原子または１価の置換基を表し、 $n$  は３または４を表す。

$R'$  で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、

メトキシエチル基等の基があげられ、置換基（例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基等）により置換されていてもよいが、アルコキシ基はアルコキシシランの加水分解重縮合反応により脱離してアルコールを生成するため、乾燥時に揮発しやすい低級アルコキシ基である方が好ましく、特にメチル基、エチル基が好ましい。

- 5 Rで表される1価の置換基としては、アルコキシシランとしての性質を示す化合物であればよく、具体的にはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、芳香族複素環基、シリル基等があげられる。中でも好ましいのは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基である。また、これらはさらに置換されて
- 10 Rの置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、アセトキシ基等特にアルコキシシランとしての性質を損なわない種々の置換基があげられる。

- 一般式(1)で表されるアルコキシシランの好ましい例として、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*t*-ブ
- 15 トキシシラン、テトラキス(メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(メトキシプロポキシ)シラン、また、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、3-グリシド
- 20 キシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アセトキシトリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデ

シル) トリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) トリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) トリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、さらに、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

また、これらの化合物が部分的に縮合した、多摩化学製シリケート40、シリケート45、シリケート48、Mシリケート51のような数量体のケイ素化合物でもよい。

前記アルコキシシランは、加水分解重縮合が可能な珪素アルコキシド基を有しているため、これらのアルコキシシランを加水分解重縮合することによって、無機高分子化合物のネットワーク構造が形成され、該アルコキシシランまたは加水分解重縮合物をセルロースエステル中で微分散させることによって、セルロースエステルからなる有機高分子的性質とアルコキシシランの加水分解重縮合により形成される無機高分子的な性質とを有する透明フィルムが得られる。

具体的には、疎水的なアルコキシシランと水、また必要に応じて有機金属化合物と水が混和しやすいように、メタノール、エタノール、アセトニトリルのような親水性の有機溶媒を共存させ、必要なら触媒を添加して、アルコキシシランを加水分解、重縮合させ、その加水分解重縮合物を、セルロースエステルのドープに添加、混合することでセルロースエステル中に微分散させる。

また、セルロースエステルのドープにアルコキシシランまたはその加水分解重縮合物を添加する際に、ドープからセルロースエステルが析出しないよう、該セルロースエステルの良溶媒も含まれていることが好ましい。

また、フィルムのヘイズ、平面性、製膜速度、溶剤リサイクルなどの生産性の観

点から、アルコキシシランの加水分解のための水分はドープ中に0.01質量%以上2.0質量%以下の範囲内とすることが好ましい。

該透明フィルムを透明支持体として用いることで、セルロースエステルのもつ光学特性を失うことなしに、耐熱性が向上し、高温条件下においても変形しにくいフィルムが得られる。

また、主たる成分がセルロースエステルおよびアルコキシシランの加水分解重縮合物である透明フィルムにおいて用いられるセルロースエステルとしては、前記セルロースエステルであり、特にアセチルセルロースが好ましい。また、前記のように、アルコキシシランの加水分解重縮合物と縮合反応が出来るアルコキシシリル基で修飾したセルロースエステル ( $Y > 0$  である) も好ましく用いられる。

本発明に係わる有機-無機ハイブリッドによるセルロースエステル-シリカハイブリッドポリマーからなる透明フィルムにおいて、前記一般式(1)で表されるアルコキシシランは、必要に応じて加水分解の際に触媒を添加して縮合反応を促進してもよい。

ここで触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸、12タングスト(VI)りん酸、12モリブド(VI)りん酸、けいタンゲステン酸等の無機酸、酢酸、トリフロロ酢酸、レブリン酸、クエン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等が用いられる。酸を添加しゾル・ゲル反応が進行した後に塩基を加え中和しても良い。塩基を加え中和する場合、乾燥工程前でのアルカリ金属の含有量が5000ppm未満である事が好ましい(ここでアルカリ金属とは、イオン状態のものを含む)。又、ルイス酸、例えばゲルマニウム、チタン、アルミニウム、アンチモン、錫などの金属の酢酸塩、その他の有機酸塩、ハロゲン化物、燐酸塩などを併用してもよい。

また触媒として、このような酸類の代りに、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなど、DBU（ジアザビスクロウンデセン-1）、DBN（ジアザビスクロノネン）などのビスクロ環系アミン、アンモニア、ホスフィン、アルカリ金属アルコキシド、  
5 水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の塩基を用いることができる。

このような、酸またはアルカリ触媒の添加量としては特に制限はされないが、好ましくは添加する水の量に対して質量で0.01%~20%が好ましい。また、酸及び塩基の処理を複数回併用しても良い。触媒を中和してもよいし揮発性の触媒は  
10 減圧で除去してもよいし、分液水洗等により除去しても良い。触媒の除去が簡便である、イオン交換樹脂のような固体触媒を使用しても良い。

なおアルコキシシランの加水分解重縮合は、塗布前の溶液状態で反応を完結させても良いし、フィルム状に流延してから反応を完結させても良いが塗布前に反応を完結させるのが良い。用途によっては反応は完全に終了しなくても良いが、できれば  
15 完結していたほうがよい。

本発明に係わるセルロースエステルは、架橋剤によって架橋されていてよい。架橋剤としては、含有されるセルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応して結合する反応性基を分子内に複数有する化合物によってセルロースエステルを架橋する架橋剤が用いられる。このような架橋剤は、セルロースエステルに対し、1-  
20 20質量%含有させ形成することが好ましく、該反応性基が、前記セルロースエステルの残留ヒドロキシル基と反応することによりセルロースエステル中に架橋を導入したものを含むものである。

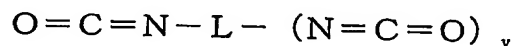
なお、架橋剤の含有量は、該透明フィルムの着色、耐熱性の観点から、好ましく

は、セルロースエステル<sub>5</sub>の1-20質量%であり、より好ましくは5-15質量%である。

これにより線膨張率を更に向上させることができる。セルロースエステル<sub>5</sub>の残留ヒドロキシル基と反応し結合する反応性基としては、付加反応性基であることが好ましく、具体的にはイソシアネート基、チオイソシアネート基、エポキシ基、酸無水物基等である。中でも好ましいのは、複数のイソシアネート基を有しており、セルロースエステル<sub>5</sub>にたいし、架橋性を有するポリイソシアネート化合物である。

これらのポリイソシアネート化合物として、例えば、以下の一般式で表される化合物が挙げられる。

10 一般式



式中、 $v$ は1以上の整数であり、 $L$ はアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を部分構造として有する2価以上の連結基を表す。

これらの基は、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基の例は、ハロゲン<sub>15</sub>（例えば、BrおよびCl）、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシル基等が挙げられる。

これらの例として、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネートなどの芳香環を有するイソシアネート、 $n$ -ブチルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系のイソシアネート、水素添加TDI、水素添加MDIなどの芳香環に水素添加したイソシアネートなど、また、モーベイ社製、デスモデュ(Desmodur)N100、デスモデュN3300、モンドュー(Mondur)TD-80、モンドューM、モンドューMRS、モーベイ社、ポリマー<sub>20</sub>

イソシアネート、ダウ社製、パピ (P a p i) 27、アルドリッチ社製、オクタデシルイソシアネート、更に、コロネート2030、コロネート2255、コロネート2513、コロネート2507、コロネートL、コロネートHL、コロネートHK、コロネートHX、コロネート341、コロネートMX、コロネート2067、  
5 以上日本ポリウレタン社製、タケネートD103H、タケネートD204EA、タケネートD-172N、タケネートD-170N、以上武田薬品製、スミジュールん3200、スミジュール44V-20、スミジュールIL、以上住友バイエルウレタン社製等を挙げることができる。しかしながら、本発明においては、これらに限定されない。

- 10 イソシアナート化合物以外の架橋剤としては、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、エチレンジアミン四酢酸に無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、パラフェニレンジイソチオシアナート等が挙げられる。しかしながら、本発明にお  
15 いては、これらに限定されない。

これらの使用量は、セルロースエステルに対し、質量比で好ましくは、1～20%、更に、好ましくは、1～5%の範囲である。

- これらのヒドロキシル基と反応して結合する反応性基を分子内に複数有する化合物は、直接、ドープ中に添加して溶解するか、ドープ液となるべく均一に混合する様に有機溶媒に溶解した溶液の状態で添加するのが好ましい。また、これらの化合物は、別にこれらの化合物の溶液を調製しておいて、ベルトへまたはドラムへの流延（キャスト）の直前にドープ液と混合してもよい。  
20

特に、架橋反応が迅速に進行する場合は、例えば、ベルトへまたはドラムへのキ



キャスト工程の直前に、順次インラインで添加してもよい。これにより、流延工程において、ベルトへまたはドラム支持体上で、また剥離後のウェブ中で架橋反応を進行させる。

また、本発明に係わるセルロースエステルを含有するディスプレイ基板フィルム  
5 は、セミIPN（半相互貫入型網目構造）型ポリマーアロイによって改質されていて良い。

IPNとは相互貫入網目（Interpenetrating Polymer Network）で、IPN（相互貫入型網目構造）型ポリマーアロイとは、架橋ポリマー同士のポリマーアロイのことであるが、セミIPN型ポリマーアロイとは、一方が架橋ポリマー、他方が非  
10 架橋ポリマーの場合のポリマーアロイのことである。

セミIPN型のポリマーアロイは、例えば、非架橋ポリマーを溶解した状態で、架橋ポリマー用のモノマーおよび／またはオリゴマーを架橋重合させる方法や、溶剤の存在または不存在下で架橋ポリマーをモノマーおよび／またはオリゴマーで膨潤させた状態でモノマーを非架橋重合させることにより形成することができる。  
15 ただし、本発明においては、架橋ポリマーと非架橋ポリマーが完全に相溶している必要はなく、相分離しているものも含む。架橋ポリマーと非架橋ポリマーが相分離している場合であっても、架橋ポリマーリッチ相と非架橋ポリマーリッチ相とは、それぞれセミIPN構造を取っている。しかしながら、本発明においては、粒子状に成形した架橋ポリマーと、非架橋ポリマーとをブレンドしたものではない。この  
20 ことは、非架橋ポリマーを溶解する溶剤に本発明のフィルムを浸漬した時に、大部分の架橋ポリマーが粒子状に分散しないことにより確認できる。

上記セミIPN型ポリマーアロイからなるフィルムは、架橋ポリマーが有する高硬度、耐熱性等の物性と、非架橋ポリマーの柔軟性や光学特性を両立させることが

できる。

本発明において非架橋ポリマーは、高い透明性、低複屈折、複屈折の波長分散特性が正であるセルロースエステルである。

また、本発明のセミ I P N 構造型ポリマーアロイに用いる架橋ポリマーとしては、  
5 特に限定はないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、架橋ビニルポリマー、ポリシアヌレートなどが挙げられるが、好ましくは透過率が高く、高耐熱性である架橋ビニルポリマーが用いられる。架橋ビニルポリマーは、重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物を、加熱あるいはエネルギー線を照射して重合させることによって得られる。

10 本発明において低分子化合物とは、分子量が 1 0 0 0 以下で、それ単体ではフィルムとして成膜できない化合物である。

本発明に用いられる重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物としては、例えば、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アクリル酸残基、メタクリル酸残基等の不飽和脂肪酸残基等を有する低分子化合物が挙げられる。

15 本発明に用いられる重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物としては特に限定はないが、重合前の混合段階でフィルムにヘイズを発生させたりブリードアウト、揮発せず相溶するように、セルロースエステルと水素結合などによって相互作用可能である官能基を有していることが好ましい。

このような官能基としては、水酸基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、  
20 カルボン酸残基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、スルホン酸残基、ホスホニル基、ホスホン酸残基等が挙げられるが、好ましくはカルボニル基、エステル基、ホスホリル基である。

このような官能基を有し、かつ同時に重合性不飽和二重結合を有する官能基とし

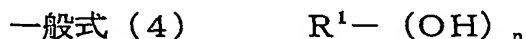
て、アクリル酸、メタクリル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸の残基を有する低分子化合物が好ましく用いられる。

- また、重合速度の速いものが好ましく、エネルギー線硬化可能なものが好ましい
- 5    ため、アクリル系および／またはメタクリル系〔これを（メタ）アクリル系と記述する。（メタ）アクリル基、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイル等についても同様である〕の低分子化合物、即ち（メタ）アクリロイル基含有のものが好ましい。

- このような条件を満たし、また架橋ポリマーに耐熱性を付与できて本発明に好ま
- 10    しく用いられる重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物として、（メタ）アクリル酸と多価のアルコールとのエステル類が挙げられる。

このような条件を満たし、また架橋ポリマーに耐熱性を付与できて本発明に好ましく用いられる重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物として、（メタ）アクリル酸と多価のアルコールとのエステル類が挙げられる。

- 15    本発明に用いられる多価アルコールは次の一般式（４）で表される。



ここにおいて、 $R^1$  は  $n$  価の有機基、 $n$  は 2 以上の正の整数、OH 基はアルコール性、及び／またはフェノール性水酸基を表す。

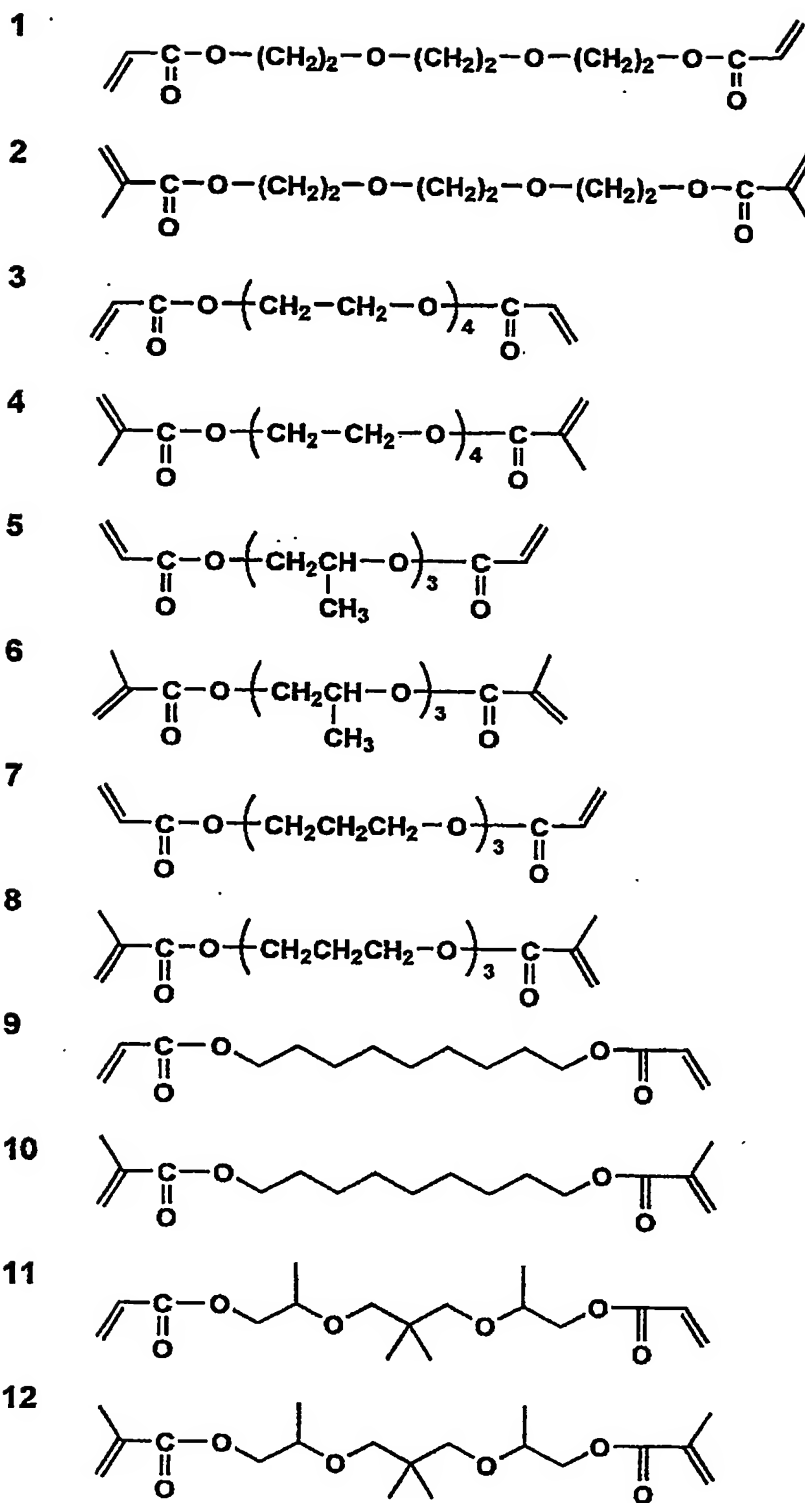
- 好ましい多価アルコールの例としては、例えば以下のようなものを挙げることが
- 20    できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

アドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、

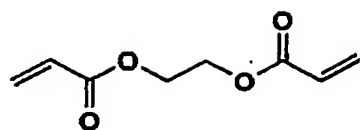
1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジ  
ブチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 5-ペンタンジオール、  
1, 6-ヘキサジオール、ヘキサントリオール、ガラクトール、マンニトール、  
3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ピナコール、ソルビトール、トリ  
5 メチロールプロパン、トリメチロールエタン、キシリトール等を挙げることができ  
る。特に、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレング  
リコール、トリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、  
キシリトールが好ましい。

多価アルコールエステルに用いられる重合性の不飽和二重結合を有する不飽和  
10 カルボン酸は1種類でもよいし、2種以上の混合であってもよい。また、多価アル  
コール中のOH基は、全てエステル化してもよいし、一部をOH基のままで残して  
もよい。

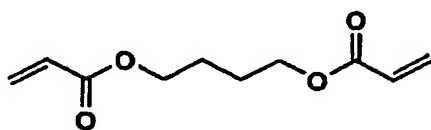
以下に、本発明に好ましく用いられる重合性の不飽和二重結合を複数有する低分  
子化合物である多価アルコール不飽和カルボン酸エステルの具体的化合物を示す。



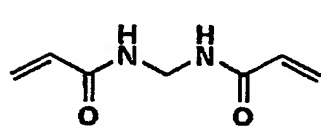
13



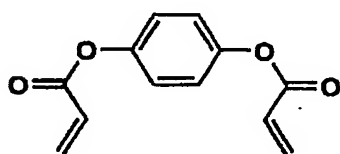
15



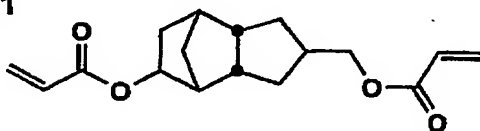
17



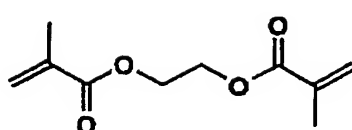
19



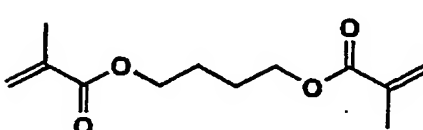
21



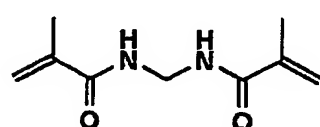
14



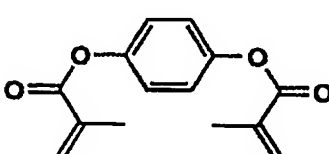
16



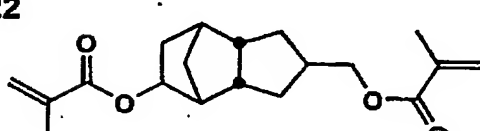
18



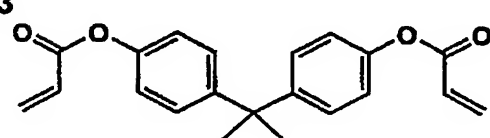
20



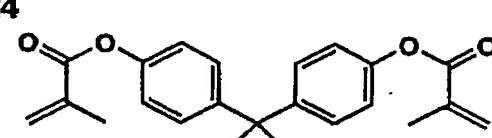
22



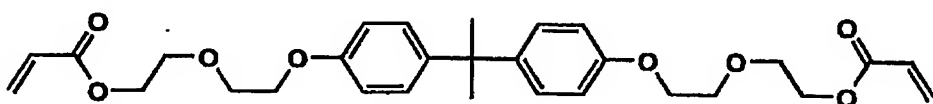
23



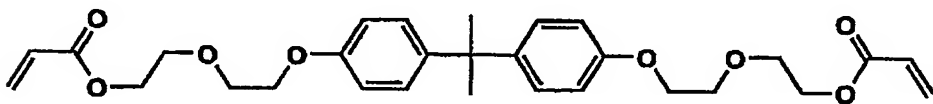
24



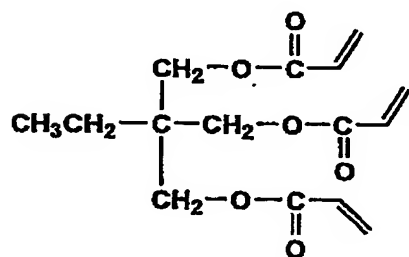
25



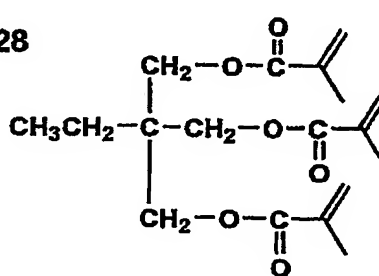
26



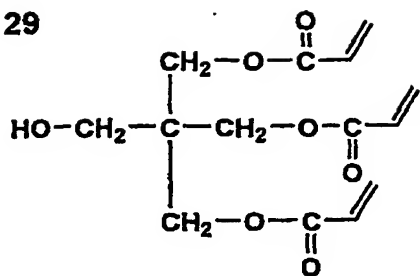
27



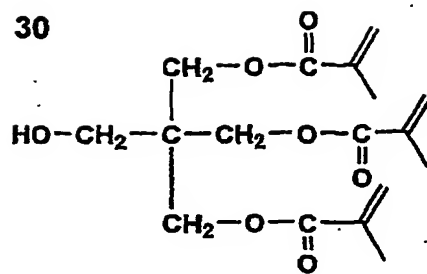
28



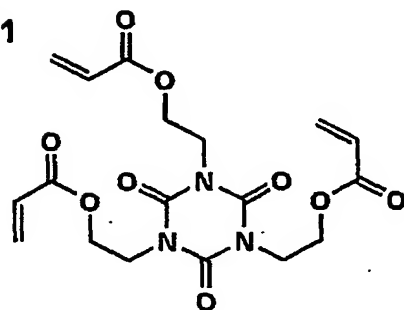
29



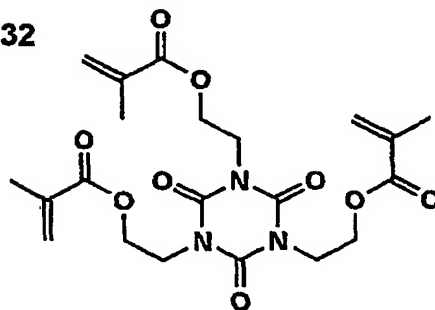
30



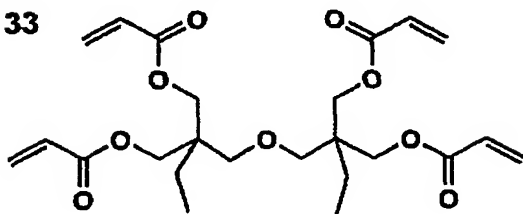
31



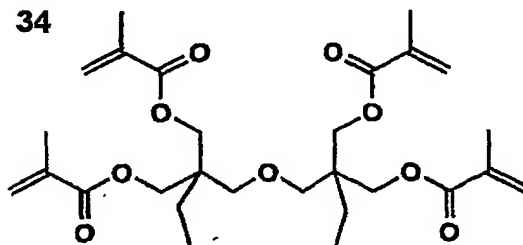
32



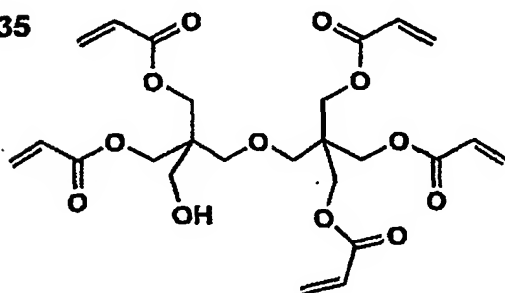
33



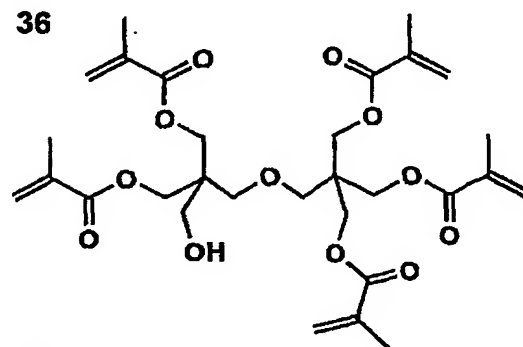
34



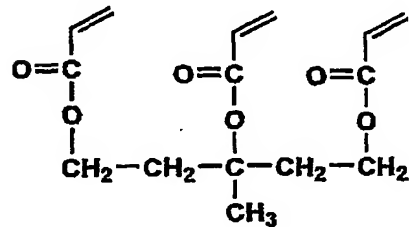
35



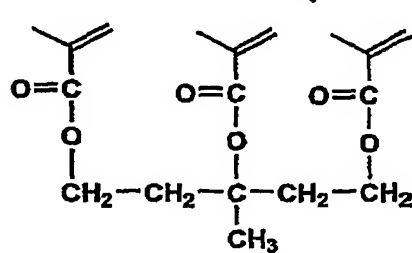
36

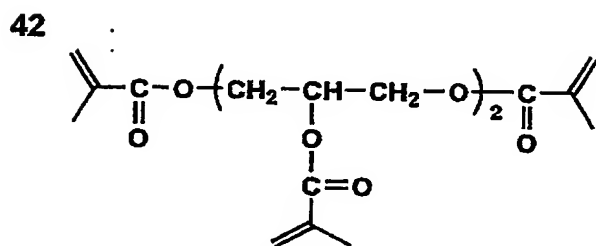
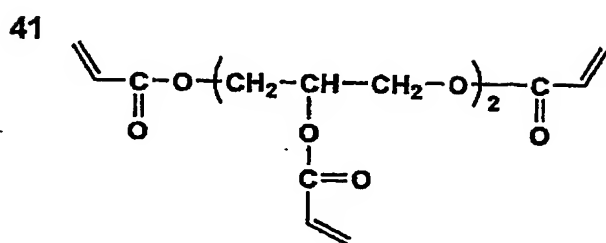
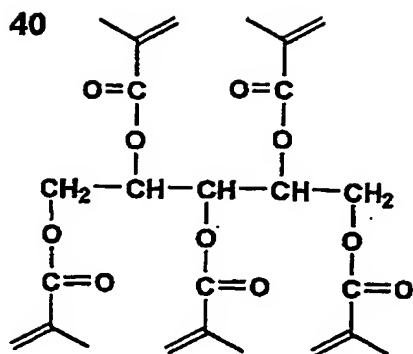
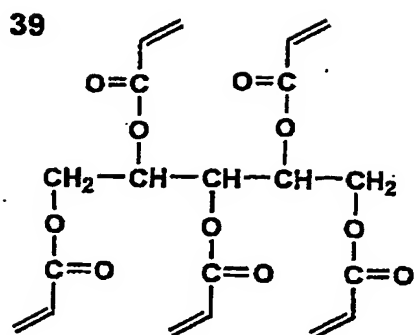


37



38





またこれら以外にも、重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物として、以下に挙げるような化合物も好ましく用いることができる。

例えば、ジビニルスルホン、ジビニルベンゼン、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ジアリルアミン、ジアリルスルフィド、ジアリルジスルフィド、ジアリルフタレート、トリアリールトリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、N, N' -1, 3-フェレンジマレイミド、N, N' -1, 4-フェレンジマレイミド、(3-アクリロキシプロピル) トリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリフェニルシラン、(5-ビシクロヘプテニル) トリエトキシシラン、ボロンビニルジメチルシロキシド、ブテニルトリエトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、ジビニルテトラメチルジシラン、1, 3-ジアリルテト



- ラメチルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、メタクリロキシエトキシトリメチルシラン、メタクリロキシプロピルヘプタシクロペンチル-T8-シルセスキオキサン、オクタビニル-T8-シルセスキオキサン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、ペンタビニルペンタメチルシクロペンタシロキサン、スチリルエチルトリメトキシシラン、テトラアリルシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス(2-メタクリロキシエトキシ)シラン、テトラキス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、1, 1, 3, 3-テトラビニルジメチルジシロキサン、テトラビニルシラン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリビニルエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1-フェニル-1-トリメチルシロキシエチレン、2-トリメチルシロキシ-4-アリロキシジフェニルケトン、トリス(ビニルジメチルシロキシ)メチルシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニルメチルシラン、トリビニルシラン、1, 3, 5-トリビニル-1, 3; 5-トリメチルシクロトリシラザン、1, 3, 5-トリビニル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アクリル酸アルミニウム、メタクリルオキシトリ- $n$ -ブチルすず、テトラアリルすず、ホウ素ビニルジメチルシロキサイド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシサイド、チタンメタクリレートイソプロポキシサイド、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシサイド、ジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ- $n$ -プロポキシサイド、銅(II)メタクリルオキシエチルアセトアセテート、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポ

リエステル樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、分子末端に（メタ）アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂等のオリゴマー、等を挙げることができる。

- 5      これらの重合性不飽和二重結合を有する低分子化合物は、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、不飽和二重結合基を1つ有する低分子化合物を架橋ポリマーの構造中に含んでも良いが、架橋ポリマーの耐熱性を保つためには、架橋ポリマーの50質量%以上は、本発明に係る不飽和二重結合基を複数有する低分子化合物から形成されることが好ましい。
- 10     また透明フィルム中の本発明に係る架橋ポリマーの含有量としては、透明フィルムの全質量に対して、5～50質量%が好ましい。該架橋ポリマーの添加量は、5質量%以上とすることで、架橋ポリマーの添加による耐熱性向上の効果が認められ、高温加熱時に変形しにくくなるため好ましくない。一方、該架橋ポリマーの添加量は、50質量%を越えると、透明フィルムがもろくなることがあり、50質量%以下であることが好ましい。
- 15

本発明のセミIPN型ポリマーアロイフィルムにおいて、本発明に係るセルロースエステル中の本発明に係る重合性不飽和二重結合を複数有する低分子化合物を架橋重合させる方法は、任意であり、例えば、加熱、エネルギー線照射等により架橋重合させることができるが、重合速度が速いことや、セルロース誘導体を有機溶剤に溶解する時に熱をかけることがあるため、エネルギー線照射による架橋重合が

20     好ましい。

エネルギー線としては、例えば、電子線、 $\gamma$ 線、X線、紫外線、可視光線、赤外線等を用いることができ、中でも装置および取扱いの簡便さから紫外線を用いる

ことが好ましい。照射する紫外線の強度は、 $0.1 \sim 5000 \text{ mW/cm}^2$  の範囲が好ましく、 $10 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$  の範囲が更に好ましい。その照射時間も任意であるが、一般に  $0.1 \sim 100$  秒程度が好ましい。また、エネルギー線として紫外線や可視光線を用いる場合には、重合速度を速める目的で、光重合開始剤を含有させることも好ましい。更に、紫外線の照射を不活性ガス雰囲気下で行うことによって、重合速度を速め、かつ重合度を上げることが可能である。

このような好ましい光重合開始剤としては、ベンゾイン誘導体、イルガキュア 651 のようなベンジルケタール誘導体、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア 184）のような  $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン誘導体、イルガキュア 907 のような  $\alpha$ -アミノアセトフェノン誘導体などが挙げられる。

また、電子線も本発明に用いることのできる好ましいエネルギー線である。電子線を用いると、溶剤、凝固液、その他の添加剤などの紫外線吸収の影響を受けないため、これらの選択の幅が広がると共に、製膜速度も向上する。なお、加熱により架橋重合させる場合においても、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）や過酸化ベンゾイル（BPO）のような、流延工程の温度（ $\sim 80^\circ\text{C}$ ）よりも高く、乾燥工程の温度（ $\sim 150^\circ\text{C}$ ）よりも低い温度で重合開始剤を添加することが好ましい。

なおセミ IPN 型ポリマーアロイにおいて、架橋重合を行う前の状態では架橋ポリマーの前駆体は可塑剤として働くため、延伸操作が行いやすくなり、通常のセルロースエステルフィルムよりも高倍率に延伸することが可能となる。逆に架橋反応後は延伸ができなくなるため、延伸操作は架橋前に行うことが好ましい。

次に、セルロースエステルフィルム、セルロースエステルを含む有機-無機ハイブリッドフィルム、或いは、セミ IPN 型ポリマーアロイフィルムの製造方法について説明する。

本発明のディスプレイ用透明フィルムは、鏡面仕上げした支持体上に、セルロースエステルやその他の添加剤を、単独あるいは混合有機溶媒で溶解し、得られたドープ液を流延（キャスト工程）して形成されることが好ましい。

流延工程の前に、セルロースエステルは有機溶媒に溶解される。溶解は常圧でも加  
5 圧でも良く、また冷却（0～－78℃）・加熱（40～150℃）しながら溶解させても良い。

このような流延製膜から得られるフィルムは平面性が高くディスプレイ用透明フィルムとして好ましい。ここで、セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用  
10 する有機溶媒を主（有機）溶媒または主たる（有機）溶媒という。

良溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン（THF）、1，4－ジオキサン、1，3－ジオキソラン、1，2－ジメトキシエタンなどのエーテル類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、γ－ブチロラクトン等のエステル類の他、メチルセロソルブ、ジメチルイミダゾリノン、ジメチルホルムアミド、  
15 ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド、スルホラン、ニトロエタン、塩化メチレン、ジクロロエタンなどが挙げられるが、1，3－ジオキソラン、アセトン、酢酸メチルおよび塩化メチレンが好ましい。

ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらは、ドープを金属支持体に流延した後、溶媒が蒸発し始めてアルコールの比率が多くなることでウェブ（支持体上にセルロース誘導体のドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）をゲル化させ、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒とし  
20

て用いられたり、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロース誘導体の溶解を促進したりする役割もあるし、反応性金属化合物のゲル化、析出、粘度上昇を抑える役割もある。

炭素原子数 1～4 のアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i s o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s e c*-ブタノール、*t e r t*-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルを挙げることが出来る。これらのうち、ドープの安定性に優れ、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は、単独ではセルロース誘導体に対して溶解性を有しておらず、貧溶媒という。

10      このような条件を満たし好ましい高分子化合物であるセルロースエステル誘導体を高濃度に溶解する溶剤として最も好ましい溶剤は塩化メチレン：エチルアルコールの比が 9 5 : 5～8 0 : 2 0 の混合溶剤である。

15      なおこれまでに挙げた各種の添加剤は、ドープにバッチ添加してもよいし、添加剤溶解液を別途用意してインライン添加してもよい。特にマツト剤は濾過材への負荷を減らすために、一部または全量をインライン添加することが好ましい。

添加剤溶解液をインライン添加する場合は、ドープとの混合性をよくするため、少量のセルロースエステルを溶解するのが好ましい。好ましいセルロースエステルの量は、溶剤 1 0 0 質量部に対して 1～1 0 質量部で、より好ましくは、3～5 質量部である。

20      本発明においてインライン添加、混合を行うためには、例えば、スタチックミキサー（東レエンジニアリング製）、SWJ（東レ静止型管内混合器 *H i - M i x e r*）等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

前記流延（キャストイング工程）はドープを加圧ダイに送液し、無限に移送する

無端の金属ベルト或いは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持体ということもある）上加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体表面は鏡面となっている。その他の流延方法としては流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法等もあるが、口金部分のスリット形状を調整

5     でき、膜厚を均一にし易いコートハンガーダイやTダイ等の加圧ダイが好ましい。

ウェブを流延用支持体上で加熱し溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がより好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

10     支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離した後、剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量があまり大きすぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

製膜速度を上げる方法として、残留溶媒が多くとも剥離できるゲル流延法（ゲル

15     キャストイング）がある。ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らかすぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。

20     乾燥はウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いてウェブを乾燥する工程であり、乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激

な乾燥はフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃で、70～180℃が好ましい。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組み合わせに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

- 5 流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温度で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、でき上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

セルロースアセテートフィルムは、乾燥後、ディスプレイ基板用透明フィルムとして好ましい低い線膨張率をうるためには、特開2003-55477において開示されているように延伸することが好ましい。

- 15 延伸工程においては、少なくとも一方向に延伸することが好ましく、面内すべての方向で線膨張率を低く抑えるために二軸延伸することがより好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸法が好ましい。ドープを流延してフィルム化した後に、バンドもしくはドラムからフィルムを剥ぎ取り、次いで延伸をする。剥離する時点でのウェブの下記式で表される残留溶媒量が余り多すぎると剥離しにくかったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりするた  
20 め、10～120質量%で剥離することが好ましい。

支持体上の剥離位置における温度は、好ましくは10～40℃であり、さらに好ましくは11～30℃である。また、剥離を容易にする観点から、該剥離位置にお

けるウェブの残留溶媒量は20～100質量%が好ましく、さらに好ましくは30～90質量%である。

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = \{(M-N) / N\} \times 100$$

ここで、Mはウェブ（溶媒を含有したフィルム）の任意時点における質量、Nは  
5 Mのウェブを120℃で3時間乾燥させた時の質量である。

延伸は、長手（MD：縦）方向、幅（TD：横）方向に各々少なくとも一回以上実施することが好ましく、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸することがより好ましい。

#### （1）横延伸

10 予熱フィルムを横延伸する前に、50℃以上150℃以下、より好ましくは60℃以上140℃以下、さらに好ましくは70℃以上130℃以下で予熱することが好ましい。予熱する時間は、5秒以上3分以下、より好ましくは10秒以上2分以下、さらに好ましくは15秒以上90秒以下である。予熱は、フィルムをチャックで把持したままテンター内で実施することが好ましい。

15 延伸予熱に引き続き、TD（幅）方向に延伸する。延伸速度は、5～300%/分であることが好ましく、より好ましくは10～200%/分、さらに好ましくは15～150%/分である。本発明においては、このような低速で延伸することが好ましい。（通常のポリマーフィルム（例えばポリエステル）は、500%/分以上の高速で延伸することが一般的である。）このような延伸は、80℃以上160℃  
20 以下、より好ましくは90℃以上150℃以下、さらに好ましくは100℃以上145℃以下の温度で行なうことが好ましい。延伸は、テンターを用いてフィルムの両端を把持して行なうことが好ましい。好ましい延伸倍率は、3%以上100%以下、より好ましくは5%以上40%以下、さらに好ましくは7%以上35%以下、



最も好ましいのは10%以上30%以下である。さらに本発明では、フィルムに以下の処理を実施することが好ましい。

イ) フィルムの温度を、長手方向に10℃以上30℃以下で温度を上昇させながら延伸することが好ましい。温度の上昇は、12℃以上28℃以下であることが好ましく、15℃以上25℃以下であることがさらに好ましい。延伸により高度に配向させるほど延伸方向の線膨張率を小さくできるが、セルロースエステルフィルムのような脆性ポリマーのフィルムは、延伸中に破断し易い。特に横延伸は両端をクリップで把持して延伸するために、応力が把持部分に集中して破断が生じやすい。フィルムを破断せずに高配向させるために、前記のように昇温させながら延伸することが好ましい。さらに本発明においては、残留溶剤が多くフィルムが可塑化されている状態においては低温で延伸し、フィルムを昇温して溶剤が揮発した状態において高温で延伸することにより、破断の発生も無く、フィルム面内の全領域においてバランスよく延伸され、より線膨張率の改善されたフィルムを得ることができる。

ロ) 線膨張率のムラ低下策として、横延伸後に、延伸温度-50℃以上延伸温度以下、より好ましくは延伸温度-40℃以上延伸温度以下、さらに好ましくは延伸温度-30℃以上延伸温度以下において、1%以上20%以下、より好ましくは2%以上15%以下、さらに好ましくは4%以上12%以下緩和することが好ましい。これにより延伸中に幅方向で発生した延伸ムラ（ボーイング）を低減させることができる。好ましい緩和時間は5秒以上300秒以下であり、より好ましくは10秒以上200秒以下、さらに好ましくは15秒以上100秒以下である。

## (2) 縦延伸

予熱フィルムを縦延伸する前に、50℃以上150℃以下、より好ましくは60℃以上140℃以下、さらに好ましくは70℃以上130℃以下で予熱すること

が好ましい。予熱する時間は、5秒以上3分以下、より好ましくは10秒以上2分以下、さらに好ましくは15秒以上90秒以下である。予熱は熱ロール上あるいは／および加熱槽中を通過させて予熱することが好ましい。

延伸フィルムの延伸処理における延伸速度は、好ましくは50％／分以上100  
5 0％／分以下、より好ましくは80％／分以上800％／分以下、さらに好ましくは100％／分以上700％／分以下である。好ましい延伸温度は115℃以上160℃以下、より好ましくは120℃以上155℃以下、さらに好ましくは125℃以上150℃以下である。好ましい延伸倍率は3％以上100％以下、より好ましくは5％以上40％以下、さらに好ましくは7％以上35％以下、  
10 最も好ましいのは10％以上30％以下である。

延伸は、ヒートロールあるいは／および放射熱源（IRヒーター等）を用いて、あるいは恒温槽中で加熱しながら、少なくとも二対の周速の異なる（出口側の周速を入口側より速くする）ニップロールを用いて実施することが好ましい。

さらに本発明では、フィルムに以下の処理を実施することが好ましい。

15 イ) 線膨張率ムラの低下策として延伸直前のロール（入口側ニップロール）の温度を、好ましくは70℃以上160℃以下、より好ましくは75℃以上140℃以下、さらに好ましくは80℃以上120℃以下にする。一般には、このロール温度はT<sub>g</sub>以上に設定される。残留溶剤を含むセルロースエステルフィルムはニップロールに粘着し易く、これにより発生した皺が延伸ムラを引き起こす。延伸直前の  
20 ールの温度を上記のようにT<sub>g</sub>以下とすることで、ロールにまとわりついて粘着することを防止できる。

ロ) 線膨張率ムラの低下策として、延伸ロール間隔を、好ましくはベース幅の3倍以上8倍以下、より好ましくは3.5倍以上7.5倍以下、さらに好ましくは4

倍以上7倍以下の間隔で延伸する。通常の延伸は2倍以下の短い間隔で延伸するが、このような短い間では十分に分子を配向させることができず、線膨張率を充分小さくすることができない。本発明においては、十分に分子配向を強くし、線膨張率を低減するため、上記のような長いスパンのロール間で延伸することが好ましい。

- 5      ハ) フィルムの端部の温度を、好ましくは中央部より10℃以上30℃以下、より好ましくは13℃以上27℃以下、さらに好ましくは15℃以上20℃以下高くする。これにより、端部が強く延伸され発生する延伸ムラを抑制できる。このような方法は、上述のような長いスパン間での延伸の場合、特に幅方向の延伸ムラが発生し易く、これと組み合わせて実施することが特に有効である。フィルムにこのような温度分布を設けるには、両端部に放射熱源（IRヒーターやハロゲンヒーター）を用い、端部だけを局部的に加熱してもよく、ニップロールのなかに分割ヒーターを内蔵し、これにより温度差を与えても良い。
- 10

- 緩和延伸後、冷却しながら緩和しても良い。冷却は延伸温度から2段以上の温調ロールを用いて順次冷却する。このとき隣接したロールの温度差を50℃以下にすることが好ましい。これを越え急冷するとフィルムに皺が発生し、これが延伸ムラを引き起こし、フィルムの湿度膨張係数のムラとなる。この間に温調ロールの周速を出口側を遅くすることで緩和処理することも好ましい。緩和量は10%以下が好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。
- 15

- ここで製膜するディスプレイ用透明フィルムがセルロースエステルと架橋（メタ）アクリレート等のセミIPN型ポリマーアロイの場合、延伸操作は（メタ）アクリレートモノマーの重合前に行うことが好ましいため、延伸後に（メタ）アクリレートモノマーを重合させる活性輻射線の照射を行う。
- 20

上記のように、可塑剤添加量が1%未満であるセルロースエステルフィルムを、

流延製膜法により形成し、かつ搬送方向、巾手方向ともに延伸を加えることによって、ガラス転移温度が $180^{\circ}\text{C}$ 以上で熱膨張率が $5 \sim 50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるディスプレイ基板用透明フィルムを得ることができる。従って、結晶性で低抵抗な透明導電膜を本発明のディスプレイ基板用透明フィルムの上に形成することができ、かつ熱膨張率が $50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるためにガスバリア層や透明導電層といった機能性薄膜の製造プロセス前後における劣化を抑えることができる。

なお、より好ましくはガラス転移温度は $200^{\circ}\text{C}$ 以上、熱膨張率は $5 \sim 30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。

#### 10 〈防湿膜〉

本発明のディスプレイ基板用透明フィルムには、水蒸気透過性を低減させるため、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属炭化物等の皮膜を、防湿膜として透明フィルムの少なくとも一方の面に形成することが好ましい。これらは積層されていても良いし、両面に形成されていても良い。

15 本発明のディスプレイ基板用透明フィルムは、湿度膨張係数を低減してくれる可塑剤添加量を1質量%未満と非常に低く抑えているため、両面に形成することがより好ましい。ディスプレイ基板用透明フィルムの両面にガスバリア層を形成することによって実質的にディスプレイ基板用透明フィルムが吸湿しなくなるため、吸湿膨張を抑えることができ、可塑剤が少ないことのデメリットを抑えることができる。

20 こうした膜に使用される金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物としてはケイ素、ジルコニウム、チタン、タングステン、タンタル、アルミニウム、亜鉛、インジウム、クロム、バナジウム、スズ、ニオブから選ばれる1種類以上の元素の酸化物、窒化物あるいは炭化物、酸窒化物が挙げられ、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒

化ケイ素、炭化珪素が好ましいが、特に好ましくは酸化ケイ素が主たる成分である金属酸化物膜である。主たる成分であるとは、主たる成分について防湿膜の成分内の比率が80質量%以上であることをいう。

5 金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物は例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって製膜することができるが、後述する大気圧プラズマ放電処理方法が好ましい方法である。大気圧プラズマCVD方法によれば、大気圧下という非常な高圧力下の反応であるため、無機薄膜を形成する微粒子の平均自由行程が短く非常に平坦な膜を得ることができるため、高いガスバリア性を得ることができるためである。

10 また、J. Sol-Gel Sci. Tech., p141~146 (1998)に開示されているように、金属酸化物や金属窒化物、金属酸窒化物、金属炭化物の薄膜はひび割れやすく、割れたクラックから水蒸気がもれてしまうため、金属酸化物や金属窒化物、金属酸窒化物の防湿膜の上にさらに各種コーティング材を塗布することで前記クラックを封止し、一層の透湿度の低減をはかることもできる。

15 〈透明導電膜〉

次に透明導電膜について説明する。

本発明に係る透明導電膜とは、一般に工業材料としてよく知られているものであり、可視光(400~700nm)をほとんど吸収せず透明で、しかも良導電体の膜のことである。電気を運ぶ自由荷電体の透過特性が可視光域で高く、透明であり、  
20 しかも電気伝導性が高いため、有機EL表示装置、液晶表示装置等のディスプレイ用透明電極として用いられる。透明導電膜をディスプレイ用透明電極として使用する場合には、膜強度と面抵抗のバランスより、透明導電膜の膜厚を約100~140nmとすることが好ましい。

透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ などの金属酸化物膜及びドーパントによる複合酸化物膜が挙げられる。

ドーパントによる複合酸化物膜としては、例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜、酸化錫にフッ素をドーピングして得られるFTO膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ 系アモルファスからなるIZO膜等が挙げられる。

このような透明導電膜は、例えば、塗布に代表される湿式成膜法や、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式成膜法で形成されても良いが、本発明の導電性フィルム上に透明導電膜を形成する手段としては、製膜プロセスが簡便な大気圧プラズマ放電処理方法が好ましい方法である。

#### 〈大気圧プラズマ処理方法〉

大気圧プラズマ処理方法とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に電界を発生させることで、電極間にある反応性ガスをプラズマ状態とし、このプラズマ状態となった反応性ガスに基材を晒すことによって基材上に膜を形成する方法である。

本発明において、大気圧近傍とは、 $20\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ の圧力を表すが、 $93\text{ kPa} \sim 104\text{ kPa}$ がより好ましい。

本発明に係わるセルロースエステルフィルム（以下、基材フィルムともいう）に本発明に係る透明導電膜を形成する大気圧プラズマ処理方法による装置及び方法についてその一例を説明する。

#### 〈大気圧プラズマ放電処理装置〉

大気圧プラズマ放電処理装置は、アース電極であるロール電極と、対向する位置

に配置された印加電極である複数の固定電極を有し、これらの電極の間で放電させ、当該電極間に導入した不活性ガスと反応性ガスを含有する反応ガスをプラズマ状態とし、該ロール電極に巻回されながら移送する基材フィルムを該プラズマ状態の反応ガスに晒すことによって、該フィルムの上に防湿膜や導電膜等の薄膜を形成する。

他の方式としては、基材フィルムを電極間ではない電極近傍に置きあるいは移送させ、発生したプラズマを基材フィルム上に吹き付けて薄膜形成を行うジェット方式等がある。

第1図は、本発明に係る大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理装置の一例を示す図である。第1図はプラズマ放電処理装置30、ガス充填手段50、電圧印加手段40、及び電極温度調節手段60から構成されている。ロール回転電極35と角筒型固定電極群36として、基材フィルムCFをプラズマ放電処理するものである。基材フィルムCFは図示されていない元巻きから巻きほぐされて搬送して来るか、または前工程から搬送されて来てガイドロール64を経てニップロール65で基材フィルムに同伴して来る空気等を遮断し、ロール回転電極35に接触したまま巻き回されながら角筒型固定電極群36との間を移送され、ニップロール66、ガイドロール67を経て、図示してない巻き取り機で巻き取られるか、次工程に移送する。反応ガスはガス充填手段50で、ガス発生装置51で発生させた反応ガスGを、流量制御して給気口52よりプラズマ放電処理容器31内の放電処理室32に入れ、放電処理室32内を反応ガスGで充填し処理排ガスG'を排気口53より排出するようにする。次に電圧印加手段40で、高周波電源41により角筒型固定電極群36に電圧を印加し、ロール回転電極35にはアースを接地し、電極間で放電プラズマを発生させる。ロール回転電極35及び角筒型固定電極群3

6を電極温度調節手段60を用いて媒体を加熱または冷却し電極に送液する。電極温度調節手段60で温度を調節した媒体を送液ポンプPで配管61を経てロール回転電極35及び角筒型固定電極群36内側から温度を調節する。

プラズマ放電処理の際、基材フィルムの温度によって得られる薄膜の物性や組成は変化することがあり、これに対して適宜制御することが好ましい。媒体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。プラズマ放電処理の際、幅手方向あるいは長手方向での基材フィルムの温度ムラが出来るだけ生じないようにロールを用いた回転電極の内部の温度を制御することが望まれる。なお、68及び69はプラズマ放電処理容器31と外界を仕切る仕切板である。

10      なお、放電プラズマ処理に用いられる反応ガスは、給気口52からプラズマ放電処理容器31に導入され、処理後のガスは排気口53から排気される。

第2図は、ロール電極の金属等の導電性母材とその上に被覆されている誘電体の構造を示す一例を示す見取り図である。

第2図において、アース電極であるロール回転電極35aは、金属等の導電性の母材35Aに対し、誘電体被覆層として、セラミックスを溶射後、無機化合物の封孔材料を用いて封孔処理したセラミックス被覆処理した誘電体35Bを被覆した組み合わせで構成されているものである。セラミックス被覆処理誘電体を片肉で1mm被覆し、アースに接地してある。また、溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、更に好ましく用いられる。

または、誘電体層として、ガラスライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

金属等の導電性の母材35Aとしては、チタン金属またはチタン合金、銀、白金、



ステンレススティール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料またはアルミニウムとセラミックスとの複合材料を挙げることが出来るが、電極の安定性という観点からはチタン金属またはチタン合金が好ましい。

導電性の母材及び誘電体についての詳細については後述する。

- 5 第3図は、印加電極としての角筒型固定電極群の1個を取り出した角筒型固定電極の母材36Aとその上に被覆されている誘電体36Bの構造を示す一例を示す見取り図である。

第3図において、角筒型電極36aは、金属等の導電性の母材に対し、第2図同様の誘電体被覆層を有している。すなわち、中空の金属パイプに対し、上記同様の  
10 誘電体を被覆し、放電中は冷却水による冷却が行えるようになっている。

第3図に示した角筒型電極36aは、円筒型電極に比べて、放電範囲（放電面積）を広げる効果があるので、本発明の薄膜形成方法に好ましく用いられる。

印加電極に電圧を印加する電源としては、特に限定はないが、神鋼電機製高周波電源（3kHz）、神鋼電機製高周波電源（5kHz）、神鋼電機製高周波電源（1  
15 5kHz）、神鋼電機製高周波電源（50kHz）、ハイデン研究所製種波数可変高周波電源（連続モード使用、2.5～100kHz）、パール工業製高周波電源（200kHz）、パール工業製高周波電源（800kHz）、パール工業製高周波電源（2MHz）、日本電子製高周波電源（13.56MHz）、パール工業製高周波電源（27MHz）、パール工業製高周波電源（150MHz）等を使用で  
20 きる。また、433MHz、800MHz、1.3GHz、1.5GHz、1.9GHz、2.45GHz、5.2GHz、10GHzを発振する電源を用いてもよい。また混合ガス中の分子を励起できる周波数が異なる場合があるため、2種以上の周波数を重畳して用いても良い。その際の好ましい組み合わせとしては、

1 k H z ~ 1 M H z の電源と、1 M H z ~ 2 . 5 G H z の間の電源を重畳することが好ましい。

上記電極間の距離は、電極の導電性母材に設けた固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定される。上記電極の一方に誘電  
5 体を設けた場合の誘電体表面と電極の最短距離、上記電極の双方に誘電体を設けた場合の誘電体表面同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から 0 . 5 ~ 2 0 m m が好ましく、特に好ましくは  $1 \pm 0 . 5$  m m である。

電源 4 1 より角筒型固定電極群 3 6 に印加される電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧が 1 0 V ~ 1 0 k V 程度で、電源周波数は 1 0 0 k H z を越えて 2 .  
10 5 G H z 以下に調整される。ここで電源の印加法に関しては、連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードとパルスモードと呼ばれる O N / O F F を断続的に行う断続発振モードのどちらを採用しても良いが連続モードの方がより緻密で良質な膜が得られる。

プラズマ放電処理容器 3 1 はパイレックス (R) ガラス製の処理容器等が好まし  
15 く用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウムまたは、ステンレススチールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けても良く、該金属フレームにセラミックス溶射を行い絶縁性をとっても良い。

また、放電プラズマ処理時の基材フィルムへの影響を最小限に抑制するために、  
20 放電プラズマ処理時の基材フィルムの温度を常温 ( 1 5 ° C ~ 2 5 ° C ) ~ 3 0 0 ° C 以下の温度に調整することが好ましい。上記の温度範囲に調整するため、必要に応じて電極、基材フィルムは温度調節手段で冷却や加熱をしながら放電プラズマ処理される。

### 〈反応ガス〉

本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上に防湿膜を形成する反応ガスについて説明する。使用する反応ガスは、基本的に、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスを含んでなる反応ガスである。

- 5      使用する反応ガスは不活性ガスと反応性ガスを含有する混合ガスである。不活性ガスとは、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の希ガス、もしくは窒素等を挙げることが出来るが、本発明に記載の効果を得るためには、ヘリウム、アルゴン、窒素が好ましく用いられる。緻密で、高精度の薄膜を形成するためには、希ガスとしてアルゴンを用いることが最も好ましい。アルゴンを用いると、高密度プラズマ
- 10      を発生しやすいのではないかと推定される。アルゴンガスは、反応ガス（希ガスと反応性ガスの混合ガス）100体積%に対し、90.0～99.9体積%含有されることが好ましい。

- 防湿膜の薄膜を形成を実施するにあたり、使用する反応ガスは、基本的に、不活性ガスと、薄膜を形成するための反応性ガスを含んでなる。反応性ガスは、反応ガス
- 15      に対し0.01～10体積%含有させることが好ましい。薄膜の膜厚としては、0.1～1000nmの範囲の薄膜が得られる。

- 反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、薄膜を形成する成分を含有するものであり、有機金属化合物、有機化合物、無機化合物、またこれら直接薄膜を形成する化合物と水素ガス、酸素ガス、炭酸ガス等補助的に使用するガスとがある。
- 20

### 〈防湿膜形成用反応性ガス〉

防湿膜形成用反応性ガスには、適切な防湿性を得ることの出来る化合物であれば制限なく使用出来るが、チタン化合物、錫化合物、珪素化合物、フッ素化合物、フ

ッ素を有する珪素化合物あるいはこれらの化合物の混合物を好ましく用いることが出来るが、最も好ましくはケイ素化合物である。

これらは常温常圧下で気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合にはそのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、バブリング、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。又、溶媒によって希釈して使用してもよく、溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。尚、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解されるため、影響は殆ど無視することができる。

10      しかし好ましくは大気圧下0℃～250℃の温度域で蒸気圧を有する化合物であり、さらに好ましくは0～250℃の温度域に液体状態を呈する化合物である。これはプラズマ製膜室内が大気圧近傍の圧力であるために、大気圧下で気化できないとプラズマ製膜室内にガスを送り込むことが難しく、また原料化合物が液体の方が、プラズマ製膜室内に送りこむ量を精度良く管理できるためである。

15      このような有機金属化合物としては、例えば、ケイ素を含有する化合物として、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*t*-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)

20

メチルビニルシラン、ビス（エチルアミノ）ジメチルシラン、N，O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルト  
5 リシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチルアミノシラ  
ン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス（ジメチルア  
ミノ）シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリ  
メチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス（トリメチルシリル）アセチレン、  
1，4-ビストリメチルシリル-1，3-ブタジイン、ジ-t-ブチルシラン、1，  
10 3-ジシラブタン、ビス（トリメチルシリル）メタン、シクロペンタジエニルトリ  
メチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギ  
ルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、1-（ト  
リメチルシリル）-1-プロピン、トリス（トリメチルシリル）メタン、トリス（ト  
リメチルシリル）シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、など  
15 が挙げられる。

またチタンを含有する化合物としては、例えば、チタンメトキシド、チタンエト  
キシド、チタンイソプロポキシド、チタンn-ブトキシド、チタンジイソプロポキ  
シド（ビス-2，4-ペンタンジオネート）、チタンジイソプロポキシド（ビス-2，  
4-エチルアセトアセテート）、チタンジ-n-ブトキシド（ビス-2，4-ペンタンジ  
20 オネート）、チタンアセチルアセトネート、ブチルチタネートダイマー等が挙げら  
れる。

またジルコニウムを含有する化合物としては、ジルコニウムn-プロポキシド、  
ジルコニウムn-ブトキシド、ジルコニウムt-ブトキシド、ジルコニウムトリ-

n-ブトキシドアセチルアセトネート、ジルコニウムジ-n-ブトキシドビスアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムヘキサフルオロペンタンジオネート等が挙げられる。

5 またアルミニウムを含有する化合物としては、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムn-ブトキシド、アルミニウムs-ブトキシド、アルミニウムt-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、トリエチルジアルミニウムトリ-s-ブトキシド、トリメチルアミン-アラン等が挙げられる。

10 また、硼素を含有する化合物としては、ジボラン、テトラボラン、フッ化硼素、塩化硼素、臭化硼素、ボラン-ジエチルエーテル錯体、ボラン-THF錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体、トリエチルボラン、トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリ(イソプロポキシ)ボラン、ボラゾール、トリメチルボラゾール、トリエチルボラゾール、トリイソプロピルボラゾール、等が挙げられる。

15 錫を含有する化合物としては、テトラエチル錫、テトラメチル錫、二酢酸ジ-n-ブチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、テトラエトキシ錫、メチルトリエトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、トリイソプロピルエトキシ錫、ジエチル錫、ジメチル錫、ジイソプロピル錫、ジブチル錫、ジエトキシ錫、ジメトキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジブトキシ錫、錫ジブチラート、錫ジアセトアセトネート、エチル錫アセトアセトネート、エトキシ錫アセトアセトネート、ジメチル錫ジアセトアセトネート等、錫水素化合物等、ハロゲン化錫としては、二塩化錫、四塩化錫等が  
20 挙げられる。

またその他の金属からなる有機化合物としては、例えば、アンチモンエトキシド、

- ヒ素トリエトキシド、バリウム 2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、  
 ベリリウムアセチルアセトナート、ビスマスヘキサフルオロペンタンジオネート、  
 ジメチルカドミウム、カルシウム 2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、  
 クロムトリフルオロペンタンジオネート、コバルトアセチルアセトナート、銅  
 5 ヘキサフルオロペンタンジオネート、マグネシウムヘキサフルオロペンタンジオネ  
 ート-ジメチルエーテル錯体、ガリウムエトキシド、テトラエトキシゲルマン、テ  
 トラメトキシゲルマン、ハフニウム t-ブトキシド、ハフニウムエトキシド、イン  
 ジウムアセチルアセトナート、インジウム 2, 6-ジメチルアミノヘプタンジオネ  
 ート、フェロセン、ランタンイソプロポキシド、酢酸鉛、テトラエチル鉛、ネオジ  
 10 ウムアセチルアセトナート、白金ヘキサフルオロペンタンジオネート、トリメチル  
 シクロペンタジエニル白金、ロジウムジカルボニルアセチルアセトナート、ストロ  
 ンチウム 2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、タンタルメトキシド、  
 タンタルトリフルオロエトキシド、テルルエトキシド、タングステンエトキシド、  
 バナジウムトリイソプロポキシドオキシド、亜鉛アセチルアセトナート、ジエチル  
 15 亜鉛、などが挙げられる。

これらの金属化合物の中でも、珪素化合物を反応性ガスとして好ましく用いるこ  
 とが出来る。珪素化合物は爆発性などがなく安全で、かつ揮発性の高い化合物であ  
 るため、プラズマ空間に安定して供給することができ、均質な膜が得られやすいた  
 めである。

- 20 なお、錫化合物、亜鉛化合物から形成される酸化錫層、酸化亜鉛層は、表面比抵  
 抗値を  $10^{11} \Omega / \text{cm}^2$  以下に下げることが出来るため、防湿膜兼帯電防止層とす  
 ることができ、錫化合物、亜鉛化合物も好ましい反応性ガスである。

〈透明導電膜形成用反応性ガス〉

次に、大気圧プラズマ処理により透明導電膜を形成するために用いられる透明導電膜形成用反応性ガスは、放電空間でプラズマ状態となり、透明導電膜を形成する成分を含有するものであり、 $\beta$  ジケトン金属錯体、金属アルコキシド、アルキル金属等の有機金属化合物が用いられる。反応性ガスには透明導電膜主成分となる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスがある。更に、透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスがある。

透明導電膜の形成において主成分として用いられる反応性ガスは、分子内に酸素原子を有する有機金属化合物が好ましい。例えば、インジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、インジウムメチル（トリメチル）アセチルアセテート、インジウムアセチルアセトナート、インジウムイソプロポキシド、インジウムトリフルオロペンタンジオネート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ペンタジエニルインジウム、ジ-n-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-n-ブチルジアセトキシスズ、ジ-t-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、ジンクアセチルアセトナート等を挙げることができる。この中で特に、好ましいのはインジウムアセチルアセトナート、トリス（2，2，6，6-テトラメチル3，5-ヘプタンジオネート）インジウム、ジンクアセチルアセトナート、ジ-n-ブチルジアセトキシスズである。

ドーピングに用いられる反応性ガスとしては、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、ニッケルアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、ボロンイソプロポキシド、n-ブトキシアンチモン、トリ-n-ブチルアンチモン、ジ-n-ブチルビス（2，4-ペンタンジオネート）スズ、ジ-n-ブチルジアセトキシスズ、ジ-t-ブチルジアセトキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラブ



トキシスズ、テトラブチルスズ、ジンクアセチルアセトナート、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン、4フッ化メタン等を挙げることができる。

透明導電膜の抵抗値を調整する為に用いる反応性ガスとしては、例えば、チタントリイソプロポキシド、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等を挙げることができる。

透明導電膜主成分として用いられる反応性ガスとドーピングを目的に少量用いられる反応性ガスの量比は、成膜する透明導電膜の種類により異なる。例えば、酸化インジウムにスズをドーピングして得られるITO膜においては得られるITO膜のIn/Snの原子数比が100/0.1~100/15の範囲になるように反応性ガス量を調整する。好ましくは、100/0.5~100/10の範囲になるよう調整する。In/Snの原子数比はXPS測定により求めることができる。

酸化錫にフッ素をドーピングして得られる透明導電膜(FTO膜という)においては、得られたFTO膜のSn/Fの原子数比が100/0.01~100/50の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。Sn/Fの原子数比はXPS測定により求めることができる。

$\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO系アモルファス透明導電膜(IZO膜)においては、In/Znの原子数比が100/50~100/5の範囲になるよう反応性ガスの量比を調整する。In/Znの原子数比はXPS測定で求めることができる。

また、上述したITO膜、FTO膜、IZO膜において、例えば、Snのドーパ量としては5質量%以下であることが好ましい。

これらの反応性ガスは、放電プラズマ処理により基材フィルム上に均一な薄膜を形成する観点から、反応ガス中の含有率は、0.01~10体積%で有することが好ましいが、更に好ましくは、0.01~1体積%である。

更に、反応性ガスとして酸素、オゾン、過酸化水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、窒素から選択される成分を0.01～5体積%含有させることにより、反応促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することが出来る。

5 透明導電膜の膜厚としては、0.1nm～1000nmの範囲の透明導電膜が得られる。

また、上記の有機錫化合物、有機チタン化合物、有機珪素化合物、有機亜鉛化合物、または有機インジウム化合物を放電空間である電極間に導入するには、両者は常温常圧で、気体、液体、固体何れの状態であっても構わない。気体の場合は、そのまま放電空間に導入出来るが、液体、固体の場合は、加熱、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用される。また上記金属アルコキシドは、溶媒によって希釈して使用されても良く、この場合、希ガス中へ気化器等により気化して反応ガスに使用すればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサンなどの有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。

10

#### 〈印加電圧〉

15 大気圧プラズマ処理による薄膜形成方法では、対向する電極間に、100kHzを越えた高周波電圧で、且つ、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の電力（出力密度）を供給し、反応性ガスを励起してプラズマを発生させることが好ましい。

電極間に印加する高周波電圧の周波数の上限値は、好ましくは2.5GHz、さらに好ましくは150MHz以下である。また、高周波電圧の周波数の下限値としては、好ましくは20.0kHz以上、更に好ましくは800kHz以上である。高周波電圧が、100kHzより小さいと、製膜速度が遅く生産性が劣ることがある。

20

電極間に供給する電力の下限値は、好ましくは $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上であり、上限値としては、好ましくは50W/ $\text{cm}^2$ 以下、更に好ましくは20W/ $\text{cm}^2$ 以下であ

る。電力が  $1\text{ W}/\text{cm}^2$  より小さいと、製膜速度が遅く生産性が劣ることがある。また、 $50\text{ W}/\text{cm}^2$  より大きいと透明フィルム表面が傷害されることがある。なお、放電面積 ( $1/\text{cm}^2$ ) は、電極において放電が起こる範囲の面積のことを指す。本発明におけるように、高い周波数で、且つ、高い出力密度でハイパワーの電圧を印加する場合には、放電面積は片側の電極の放電面の総面積に相当する。この総面積で、前記電極に接続した電源から供給されるトータル電力 (W) を割り算すると、出力密度を算出することが出来る。

また、この大気圧プラズマ放電処理方法は、特に大面積において均一な膜厚を得るには、一組の対向する電極に印加するトータル電力は、 $15\text{ kW}$  を越えることが好ましく、より好ましくは  $30\text{ kW}$  以上、更に好ましくは  $50\text{ kW}$  以上である。発熱の観点からは、 $300\text{ kW}$  以下であることが好ましい。尚、トータル電力は、前記一組の電極に接続された電源から供給される電力 (W) に相当する。

前記一組の電極に対し、電源が2以上接続されている場合には、これら電源全ての供給電力を足し算した値である。具体的には、前述の第1図の大気圧プラズマ放電処理装置において、ロール回転電極35と角筒型固定電極群36を一組の対向する電極とし、それに接続された電源41から供給される電力のことになる。トータル電力の範囲を満たすには、放電面積がある程度大きいことが必要となってくる。

また、電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であっても構わないが、本発明の効果を高く得るためには、連続したサイン波であることが好ましい。

#### 〈電極〉

大気圧プラズマ処理に用いられる電極としては、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、このようなハイパワーの電界を、大面積の電極に印加しても、均一な

放電状態を保つことが出来る高耐久電極をプラズマ放電処理装置に採用する必要がある。

このような電極としては、金属等の導電性母材上の少なくとも放電面に誘電体を被覆したものであることが好ましい。少なくとも対向する印加電極とアース電極の  
5    どちらか片側に誘電体を被覆すること、好ましくは、印加電極とアース電極の両方に誘電体を被覆することである。

誘電体被覆電極は、金属等の導電性母材と、セラミックスやガラス等の誘電体素材の複合部品であり、供給する電力、特にトータル電力が大きい場合には、誘電体の脆弱な部分から破壊されやすく、安定したプラズマ放電を維持することが難しい。  
10    特に、大きい放電面積を有する誘電体被覆電極においては、それが顕著であり、本発明におけるハイパワーを用いる薄膜形成方法を実施するためには、少なくとも一方の電極がそれに耐え得る誘電体被覆電極であることが必要となる。

本発明において、誘電体被覆電極に用いられる誘電体としては、具体的には、比誘電率が6～45の無機化合物であることが好ましく、また、このような誘電体と  
15    しては、アルミナ、窒化珪素等のセラミックス溶射材、あるいは、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス等のガラスライニング材等がある。この中では、後述のセラミックスを溶射したものやガラスライニングにより設けたものが好ましい。特にアルミナを溶射して設けた誘電体が好ましい。

また、誘電体被覆電極において、大電力に耐える他の好ましい態様としては、耐  
20    熱温度が100℃以上であることである。更に好ましくは120℃以上、特に好ましくは150℃以上である。尚、耐熱温度とは、絶縁破壊が発生せず、正常に放電出来る状態において耐えられる最も高い温度のことを指す。このような耐熱温度は、上記のセラミックス溶射や、泡混入量の異なる層状のガラスライニングで設けた誘

電体を適用したり、下記導電性母材と誘電体の熱膨張係数の差の範囲内の材料を適宜選択する手段を適宜組み合わせることによって達成可能である。

また、本発明に用いられる誘電体被覆電極において、別の好ましい仕様としては、誘電体と導電性母材との熱膨張係数の差が  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下となる組み合わせ  
5 のものである。好ましくは  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下、更に好ましくは  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下、更に好ましくは  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下である。尚、線熱膨張係数とは、周知の材料特有の物性値である。

線熱膨張係数の差が、この範囲にある導電性母材と誘電体との組み合わせとしては、導電性母材がチタンを 70 質量%以上含有するチタン金属またはチタン合金で、  
10 誘電体がセラミックス溶射被膜であるか、また誘電体がガラスライニングのものが好ましく用いられる。

上記チタン金属またはチタン合金は、チタンを 70 質量%以上含有していれば、問題なく使用出来るが、好ましくは 80 質量%以上のチタンを含有しているものが好ましい。本発明に有用なチタン合金またはチタン金属は、工業用純チタン、耐食  
15 性チタン、高力チタン等として一般に使用されているものを用いることが出来る。工業用純チタンとしては、T I A、T I B、T I C、T I D等を挙げることが出来、何れも鉄原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、水素原子等を極僅か含有しているもので、チタンの含有量としては、99 質量%以上を有している。耐食性チタン合金としては、T 1 5 P Bを好ましく用いることが出来、上記含有原子の他に鉛を  
20 含有しており、チタン含有量としては、98 質量%以上である。また、チタン合金としては、鉛を除く上記の原子の他に、アルミニウムを含有し、その他バナジウムや錫を含有している T 6 4、T 3 2 5、T 5 2 5、T A 3等を好ましく用いることが出来、これらのチタン含有量としては、85 質量%以上を含有しているものである。

これらのチタン合金またはチタン金属は熱膨張係数がステンレススティール、例えばA I S I 3 1 6に比べて、熱膨張係数が1 / 2程度小さく、金属母材としてチタン合金またはチタン金属の上に施された後述の誘電体との組み合わせがよく、高温、長時間での使用に耐えることが出来る。

- 5      また、本発明における誘電体被覆電極において、大電力に耐える別の好ましい態様としては、誘電体の厚みが0. 5 ~ 2 mmであることである。この膜厚変動は、5 %以下であることが望ましく、好ましくは3 %以下、更に好ましくは1 %以下である。

- 10      誘電体の空隙率をより低減させるためには、セラミックス等の溶射膜に、更に、無機化合物で封孔処理を行うことが好ましい。前記無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、この中では特に酸化ケイ素 (S i O<sub>x</sub>) を主成分として含有するものが好ましい。

- 15      封孔処理の無機化合物は、ゾルゲル反応により硬化して形成したものであることが好ましい。封孔処理の無機化合物が金属酸化物を主成分とするものである場合には、金属アルコキシド等を封孔液として前記セラミック溶射膜上に塗布し、ゾルゲル反応により硬化する。無機化合物がシリカを主成分とするもの場合には、アルコキシシランを封孔液として用いることが好ましい。

- 20      ここでゾルゲル反応の促進には、エネルギー処理を用いることが好ましい。エネルギー処理としては、熱硬化 (好ましくは2 0 0℃以下) や、紫外線照射などがある。更に封孔処理の仕方として、封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次で数回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。

誘電体被覆電極の金属アルコキシド等を封孔液として、セラミックス溶射膜にコーティングした後、ゾルゲル反応で硬化する封孔処理を行う場合、硬化した後の金

属酸化物の含有量は60モル%以上であることが好ましい。封孔液の金属アルコキシドとしてアルコキシシランを用いた場合には、硬化後の $\text{SiO}_x$  ( $x$ は2以下) 含有量が60モル%以上であることが好ましい。硬化後の $\text{SiO}_x$  含有量は、XPSにより誘電体層の断層を分析することにより測定する。

- 5      また、誘電体被覆電極の誘電体表面を研磨仕上げる等の方法により、電極の表面粗さ $R_{\text{max}}$  (JIS B 0601) を $10\mu\text{m}$ 以下にすることで、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことが出来、放電状態を安定化出来ること、更に熱収縮差や残留応力による歪やひび割れを無くし、かつ、高精度で、耐久性を大きく向上させることが出来る。誘電体表面の研磨仕上げは、少なくとも基材フィルムと接する側の誘電体において行われることが好ましい。
- 10

#### 〈活性線硬化樹脂層〉

- 本発明のこれらディスプレイ基板用透明フィルムには、上記の防湿膜・透明導電膜のような金属化合物層を直接形成させてもよいが、他の中間層を少なくとも1層設けた上に形成させてもよい。他の層として、防眩層やクリアハードコート層等を
- 15    好ましく用いることが出来、これらの層が紫外線等活性線により硬化する活性線硬化樹脂層であることが好ましく、このような紫外線で硬化された樹脂層の上に本発明に係る防湿膜・透明導電膜を形成させることによって耐擦り傷性に優れた透明導電性フィルムを得ることが出来る。

- この中間層は、大気圧プラズマ処理により金属酸化物層を形成する場合、接着性
- 20    向上及びプラズマダメージ軽減の作用を有する。このように、中間層を設けることによって、本発明の透明フィルム上に直接、金属化合物層を形成する場合に比して金属化合物層の特性を上げることができる。また、この中間層によって本発明の透明フィルムと金属化合物層との間の密着性を向上させることができる。

防眩層及びクリアハードコート層等の活性線硬化樹脂層は、重合性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層で、活性線硬化樹脂層である。ここで、活性線硬化樹脂層とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシ樹脂、または紫外線硬化型オキセタン樹脂等を挙げることが出来る。

#### 〈層構成〉

本発明に係わる前記ディスプレイ基板用透明フィルム上に防湿膜または透明導電膜のそれぞれの薄膜が製膜されたディスプレイ基板において、これらの層は、互いに積層されていても良いし、基板の片面ずつに成膜されていても良い。また防湿膜は両面に成膜されてもよい。

防湿膜と導電膜を積層する場合は、例えば、第1図のような大気圧もしくはその近傍の圧力下で反応ガス雰囲気内でプラズマ放電処理装置を直列に2基を防湿膜・導電膜の順に2層積層するように並べて連続的に処理することが出来、この連続的積層処理は品質の安定やコスト削減、生産性の向上等から本発明の導電性フィルムの作製に適しており好ましい。無論同時に積層せずに、1層処理ごと、処理後巻き取り、逐次処理して積層してもよい。

導電膜が積層されていないディスプレイ基板用透明フィルムの裏面側には防汚層を設けても良い。また裏面にも防湿膜がある場合は、防湿膜の上に防汚層や反射



防止層を積層しても良い。また、本発明の透明フィルムまたは透明導電性フィルムを他のフィルム状、シート状あるいは板状の成型物と貼り合わせて使用してもよい。

防汚層とは、透明基材表面に汚れがついて透過像を見にくくすることがないよう、ゴミ・指紋等を付着しにくく、またふき取りやすく層である。防汚層は、例えば熱架橋性含フッ素ポリマーにイソプロピルアルコールを加えて、0.2質量%の粗分散液を調製し、最表面層の表面にバーコータで塗布することによって形成される。

本発明に係わるディスプレイ基板の好ましい構成例は以下に示す通りである。

(A) 本発明のディスプレイ基板用透明フィルム（基材）／中間層／防湿膜／透明導電膜

10 (B) 防汚層／本発明のディスプレイ基板用透明フィルム（基材）／中間層／防湿膜／透明導電膜

(C) 防湿膜／中間層／本発明のディスプレイ基板用透明フィルム（基材）／中間層／透明導電膜

15 (D) 防汚層／防湿膜／中間層／本発明のディスプレイ基板用透明フィルム（基材）／中間層／防湿膜／透明導電膜

〈透明、複屈折の波長分散特性〉

本発明の防湿膜または透明導電膜を形成したディスプレイ基板用透明フィルムにおいては、フィルムの全光線透過率が50%以上であるものが好ましい。しかし一般に光学用途に用いられるフィルムとしては、全光線透過率が80%以上のものが好ましく、より好ましくは90%以上のフィルムである。尚、全光線透過率とは、試験片の平行入射光束に対する全透過光束の割合である（JISK-7361-1参照）。

また、本発明の防湿膜または透明導電膜を形成したディスプレイ基板用透明フィ

ルムにおいて、法線方向から見たときの複屈折の波長分散特性が正であることが好ましく、ディスプレイ基板として複屈折の波長分散特性が正であるフィルムを用いると、可視光の全波長領域で偏光の補償が可能であり、複屈折を利用した表示方法を採用している液晶パネルにおいては色ずれを防ぐことができ、また、有機EL表示素子においては良好なコントラストを得ることができる。

これら透明導電膜を薄膜透明電極として、また必要ならこれをパターンニングしたのち、該透明導電膜上に、更に各種の機能性薄膜を積層して、前記の、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイまたタッチパネル等の電子デバイスを構成することができる。

#### 10       【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

##### 実施例1

##### 〈合成例1〉

15       J. Appl. Polym. Sci., vol. 58, 1263-1274 (1995) に記載の合成法を参考に合成を行った。

ジアセチルセルロース（以下DAC）100質量部を、脱水テトラヒドロフラン（以下THFと略）700質量部に溶解後、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン（以下IPTESと略）10質量部を滴下し、さらに触媒としてニラウリン酸ジブチルすずを0.8質量部滴下し、そのまま5時間過熱還流しながら攪拌した。

5時間後に溶液の赤外吸収スペクトルを測定すると、IPTESのイソシアナート基に由来する、 $2271\text{ cm}^{-1}$ の吸収が消失していることが確認できたため、加

熱を止めて放冷し、3 Lのメタノール中に注いで再沈殿させ、収率99.6%で白色個体を得た。得られた白色固体の $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルを測定したところ、 $-45.25 \text{ ppm}$ に単一の吸収が見られた。また、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定したところ、 $163.07 \text{ ppm}$ にアミドカルボニルの吸収が見られ、目的のセルロースエステル1が得られていることを確認した。

得られたセルロースエステル1の置換度をASTM D817-96に基づいて測定したところ、アセチル基=2.33、トリエトキシシリルプロピルアミドカルボニル基=0.10だった。

#### 〈本発明の基板フィルム101の作製〉

10 ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、DAC100質量部とを投入し、80℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドープAを得た。

なお前述の条件に従って分子量を測定したところ、DACの数平均分子量は120000、数平均分子量は300000であった。

15 得られたドープを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム101を得た。なお膜厚は最終的に100  $\mu\text{m}$ となるように調整して流延した。上記MD(縦)延伸、(TD)(横)延伸の具体的な延伸条件については下記の通りである。

#### 20 横延伸

フィルムを80℃で10秒予熱した後、延伸終了時に130℃になるように温度勾配をつけながら延伸した。なお、延伸速度は100%/分で実施した。また予熱から延伸に移る際、延伸開始部に100 mmの曲率半径を持たせてテンターレール

を広げた。延伸の後、130℃で30秒間、フィルムを5%の緩和させた。なおこの状態で所定の延伸倍率となるように延伸を行った。

この後、チャックで把持していたフィルムの両端をスリットした。

#### 縦延伸

- 5      フィルムを90℃で10秒予熱した後、90℃に加熱した延伸直前のロールを通過させた後、フィルム中央部が130℃、両端部が145℃となるよう、幅方向に3分割した赤外線ヒーターで加熱しながら延伸した。なお、延伸ロール間隔をベース幅で割った値が5倍となるように設定した。また延伸速度はいずれも300%/分で実施した。この後、ロールの温度差を延伸温度から順に30℃ずつ低く設定した4本の冷却ロールを通過させフィルムを徐冷した。この間フィルムを縦方向に3%緩和させた。なおこの状態で所定の延伸倍率となるように延伸を行った。

なお残留溶媒量は下記の式に従って算出した。

$$\text{残留溶媒量 (質量\%)} = (M - N) / N \times 100$$

- 15      Mは剥ぎ取り直後のフィルム質量、Nは剥ぎ取ったフィルムを120℃で30分乾燥した直後のフィルム質量を表す。

以下の基板フィルムは、特に断りのない限り、上記と同様な延伸条件下で、延伸倍率を変化させて作成にした。

#### 〈本発明の基板フィルム102の作製〉

- 20      前記ドープAをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム102を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して流延した。

#### 〈本発明の基板フィルム103の作製〉

前記ドーブAをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム103を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

5   〈本発明の基板フィルム104の作製〉

前記ドーブAに可塑剤であるEPG（エチルフタリルエチルグリコレート）を0.1質量%含有させ、これをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明の  
10   フィルム104を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

      〈本発明の基板フィルム105の作製〉

前記ドーブAに可塑剤であるEPG（エチルフタリルエチルグリコレート）を0.5質量%含有させ、これをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%  
15   となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム105を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

      〈比較の基板フィルム106の作製〉

20   前記ドーブAに可塑剤であるEPG（エチルフタリルエチルグリコレート）を1.0質量%含有させ、これをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明の

フィルム106を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム107の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、トリ  
5 アセチルセルロース（以下TAC）100質量部を投入し、80℃で加熱しながら  
攪拌して溶解し、ドープBを得た。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となった  
ところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、  
ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム  
10 107を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム108の作製〉

前記ドープBをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったとこ  
ろでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、つい  
でMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム10  
15 8を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム109の作製〉

前記ドープAをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったとこ  
ろでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、つい  
でMD方向に30%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム10  
20 9を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム110の作製〉

ミキシングタンクにドープAを作製しておく。

別のミキシングタンクに、テトラメトキシシラン25.2質量部、エタノール1

2. 6質量部、塩化メチレン12.6質量部、0.5%硝酸水溶液12質量部、を順に投入し、120℃で1時間攪拌してドープCを得た。

得られたドープCとドープAを混合し、1時間攪拌してドープDを得た。添加したテトラメトキシシランが $\text{SiO}_2$ に全て変化すると仮定したときに前記ドープA中のDACと $\text{SiO}_2$ の質量比が91:9となる量混合した。得られたドープDを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム110を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu\text{m}$ となるように調整して流延した。

10 〈本発明の基板フィルム111の作製〉

前記ドープDをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム111を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu\text{m}$ となるように調整して流延した。

15 〈本発明の基板フィルム112の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、前記合成例1で合成したセルロースエステル1を100質量部投入し、120℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドープEを得た。

別のミキシングタンクに、同様にドープCを作製しておいた。得られたドープEとドープCを混合し、1時間攪拌してドープFを得た。

得られたドープFを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム

1 1 2を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム113作製〉

前記ドーブFをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところ  
5 でバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、120℃で乾燥して本発明のフィルム113を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム114の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、コロ  
ネートL（日本ポリウレタン社製）10質量部、DAC100質量部と、を投入し、  
10 40℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドーブGを得た。

得られたドーブを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となった  
ところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に10%、  
ついでMD方向に10%延伸を行ったのち、150℃で乾燥して本発明のフィルム  
114を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

15 〈本発明の基板フィルム115の製〉

前記ドーブGをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が60%となったところ  
でバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、150℃で乾燥して本発明のフィルム115  
5 を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

20 〈本発明の基板フィルム116の作製〉

ミキシングタンクに、エタノール60質量部、塩化メチレン685質量部、ジペン  
タエリスリトールペンタアクリレート（化合物例35）30質量部、1-ヒドロ  
キシクロヘキシルフェニルケトン3質量部、DAC100質量部と、を投入し、



80℃で加熱しながら攪拌して溶解し、ドープHを得た。

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に20%、  
5 ついでMD方向に20%延伸を行ったのち、残留溶媒量が3%以下となったところでメタルハライドランプを用いて200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線をフィルムの両面からそれぞれ10秒間照射後、120℃で乾燥して本発明のフィルム116を得た。  
なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して流延した。

〈本発明の基板フィルム117の作製〉

前記ドープHをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところ  
10 りでバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に30%、ついでMD方向に30%延伸を行ったのち、残留溶媒量が3%以下となったところでメタルハライドランプを用いて200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線をフィルムの両面からそれぞれ10秒間照射後、120℃で乾燥して本発明のフィルム117を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して流延した。

15 〈本発明の基板フィルム118の作製〉

前記ドープHをバンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が70%となったところ  
でバンド上から剥ぎ取り、ただちにテンターに搬送し、TD方向に50%、ついでMD方向に50%延伸を行ったのち、残留溶媒量が3%以下となったところでメタルハライドランプを用いて200mW/cm<sup>2</sup>の紫外線をフィルムの両面から  
20 れぞれ10秒間照射後、120℃で乾燥して本発明のフィルム118を得た。なお膜厚は最終的に100μmとなるように調整して流延した。

〈比較例の基板フィルム119の作製〉

基板フィルム101を作製したのと同じドープAを調製し、バンド流延機を用い

て流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、延伸操作はせずにそのまま120℃で乾燥し、本発明のフィルム119を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈比較例の基板フィルム120の作製〉

- 5 基板フィルム107を作製したのと同じドープBを調製し、バンド流延機を用いて流延し、残留溶媒量が50%となったところでバンド上から剥ぎ取り、延伸操作はせずにそのまま120℃で乾燥し、本発明のフィルム120を得た。なお膜厚は最終的に100 $\mu$ mとなるように調整して流延した。

〈比較例の基板フィルム121〉

- 10 フィルム厚100 $\mu$ mのポリエーテルスルホンフィルムである住友ベークライト(株)製「スミライトFS-1300」を比較の基板フィルム121とした。

〈比較例の基板フィルム122〉

フィルム厚100 $\mu$ mのポリカーボネートフィルムである帝人(株)製「ピュアエース」を比較の基板フィルム122とした。

- 15 〈比較例の基板フィルム123〉

フィルム厚100 $\mu$ mのポリノルボルネンフィルムであるJSR(株)製「アートン」を比較の基板フィルム123とした。

以上、作製した本発明の基板フィルム101～118および比較例の基板フィルム119～123について下記の評価を実施した。評価結果を下記表1に示す。

- 20 《ガラス転移温度、線膨張率の測定》

本発明のセルロースエステル類のガラス転移温度は、走査型示差熱量計(DSC)の測定では、不明確で測定されないことが多いため、熱応力歪み測定(TMA)における温度-歪み曲線の変曲点をガラス転移温度とした。

熱応力歪み測定は、セイコーインスツルメンツ社製TMA-SS6100を用い、膜厚100 $\mu$ m、巾4mmの試料を、チャック間距離20mmで固定し、室温から180℃まで一旦昇温して残留ひずみを取ったあと、室温から5℃/min.で250℃まで昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求めた。尚、表中の線膨張率は1つしか値がないが、MD方向およびTD方向の線膨張率ともにほぼ同値であった。

また上述の通り温度-歪み曲線の変曲点からガラス転移温度を求めた。

#### 《複屈折、波長分散特性の測定》

王子計測機器（株）製自動複屈折計KOBRA-21ADHで測定し、各基板フィルム10の面内のX方向、Y方向の屈折率の差に、厚みを50 $\mu$ mと仮定して乗じた値を複屈折（nm）として表した。

また、480nmにおけるリタデーション値 $R_0(480)$ 及び590nmにおけるリタデーション値 $R_0(590)$ を、同様にKOBRA-21ADHを用いて測定し、下式のように480nmでの複屈折値と590nmでの複屈折値の比を計算し、複屈折の波長分散を評価した。

$$P = R_0(480) / R_0(590)$$

#### 《全光透過率の測定》

東京電色製TURBIDITY METER T-2600DAで測定した。

表 1

基板 フィルム No.	基板フィルム組成		延伸 倍率 (%)	全光 透過 率 (%)	複屈折 (面内) (nm)	T <sub>g</sub> (°C)	線膨 張率 (ppm/°C)	P	備考
	セルロースエ ステル	添加物							
101	DAC(100%)	—	10	93.3	2.2	203	49	0.97	本発明
102	DAC(100%)	—	20	93.3	3.3	203	36	0.97	本発明
103	DAC(100%)	—	30	93.3	4.8	203	27	0.97	本発明
104	DAC(100%)	EPEG(0.1%)	30	92.4	4.8	200	30	0.97	本発明
105	DAC(100%)	EPEG(0.5%)	30	92.4	4.8	195	35	0.97	本発明
106	DAC(100%)	EPEG(1.0%)	30	92.4	4.8	178	61	0.97	比較例
107	TAC(100%)	—	10	93.3	1.2	193	47	0.98	本発明
108	TAC(100%)	—	20	93.3	2.5	193	34	0.98	本発明
109	TAC(100%)	—	30	92.2	3.2	193	25	0.98	本発明
110	DAC( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	10	92.2	3.2	225	49	0.98	本発明
111	DAC( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	20	92.2	4.2	225	36	0.98	本発明
112	セルロースエ ステル1( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	10	92.2	3.2	217	50	0.99	本発明
113	セルロースエ ステル1( 91%)	SiO <sub>2</sub> ( 9%)	20	92.2	3.2	217	42	0.99	本発明
114	DAC( 91%)	コロネート L( 9%)	10	92.2	3.2	206	46	0.98	本発明
115	DAC( 91%)	コロネート L( 9%)	20	92.2	3.2	206	38	0.98	本発明
116	DAC( 77%)	化合物例 35(23%)	20	92.2	1.7	235	48	0.98	本発明
117	DAC( 77%)	化合物例 35(23%)	30	92.2	3.8	235	34	0.98	本発明
118	DAC( 77%)	化合物例 35(23%)	50	92.2	7.1	235	18	0.98	本発明
119	DAC(100%)	—	0	93.3	1.3	203	66	0.97	比較例
120	TAC(100%)	—	0	93.3	0.2	203	55	0.98	比較例
121	スミライト FS-1300	—	0	90.6	8.3	223	82	1.14	比較例
122	ピュアエース	—	0	91.0	131	152	86	1.09	比較例
123	アートン	—	0	92.2	8.0	171	102	1.01	比較例

化合物例 35 ; ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

EPEG; エチルフタリ

ルエチルグリコレート(可塑剤)

比較例の基板フィルム 1 2 2、1 2 3 はガラス転移温度が低く、線膨張率が大きく好ましくない。また比較例の基板フィルム 1 2 1 は、ガラス転移温度は高いが、線膨張率が大きく好ましくない。比較例のフィルム 1 1 9、1 2 0 は、ガラス転移温度は高いが、線膨張率が大きく好ましくない。

- 5      これに対し、組成は比較例のフィルム 1 1 9 と同じであるものの、延伸操作を行った本発明の基板フィルム 1 0 1 は、高いガラス転移温度を保ちつつ、線膨張率が小さくなった好ましいフィルムとなった。また延伸倍率を大きくした基板フィルム 1 1 0、1 1 1 は、より線膨張率が小さくなり、好ましい基板フィルムであった。

- 10     DAC に対しシリカをハイブリッドした基板フィルム 1 1 0、1 1 1 では、線膨張率はシリカをハイブリッドしなかった場合と変わらないものの、 $T_g$  が大きく向上し、好ましい基板フィルムであった。またセルロースエステルにシランカップリング部位をもたせたセルロースエステルとのハイブリッドフィルム 1 1 2、1 1 3 でも、高い  $T_g$  と低い線膨張率を有する好ましい基板フィルムを得ることができた。

- 15     また、DAC を架橋剤によって架橋したフィルム 1 1 4、1 1 5 においても、高い  $T_g$  と低い線膨張率を有する好ましい基板フィルムを得ることができた。

また、DAC と架橋アクリレートポリマーとのセミ IPN 構造を有する基板フィルム 1 1 6 ~ 1 1 8 においても、高い  $T_g$  と低い線膨張率を有する好ましい基板フィルムを得ることができた。

## 実施例 2

- 20     実施例 1 で得られた基板フィルム 1 0 1 ~ 1 2 3 に、クリアハードコート層（両面）、防湿膜（両面）、透明導電膜（片面）の順にそれぞれの薄膜を形成した透明導電性フィルム 2 0 1 ~ 2 2 3 を作製した。

〈クリアハードコート層の作製〉

基板フィルム 101 上に下記ハードコート層塗布組成物が  $3\ \mu\text{m}$  の膜厚となるように押出しコーターでコーティングし、ついで  $80^\circ\text{C}$  に設定された乾燥部で 1 分間乾燥した後、 $120\text{mW}/\text{cm}^2$  で紫外線照射することにより形成した。

(クリアハードコート層塗布組成物)

5	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60 質量部
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 量体	20 質量部
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 3 量体以上の成分	20 質量部
	ジメトキシベンゾフェノン	4 質量部
	酢酸エチル	50 質量部
10	メチルエチルケトン	50 質量部
	イソプロピルアルコール	50 質量部

〈防湿膜の作製〉

プラズマ放電装置としては、電極が平行平板型のものを用い、この電極間に上記基板フィルムを載置し、且つ、混合ガスを導入して薄膜形成を行った。

15 尚、電極は、以下の物を用いた。 $200\text{mm} \times 200\text{mm} \times 2\text{mm}$  のステンレス板に高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、その後、テトラメトキシシランを酢酸エチルで希釈した溶液を塗布乾燥後、紫外線照射により硬化させ封孔処理を行い、更にこのようにして被覆した誘電体表面を研磨し、平滑にして、 $R_{\text{max}} 5\ \mu\text{m}$  となるように加工した。このように電極を作製し、アース（接地）した。

20 一方、印加電極としては、中空の角型の純チタンパイプに対し、上記同様の誘電体を同条件にて被覆したものを複数作製し、対向する電極群とした。

また、プラズマ発生に用いる使用電源は日本電子（株）製高周波電源 JRF-10000 にて周波数  $13.56\text{MHz}$  の電圧で且つ  $5\text{W}/\text{cm}^2$  の電力を供給し、

電極間に以下の組成の混合ガスを流した。

不活性ガス：アルゴン	99.3体積%
反応性ガス1：水素	0.5体積%
反応性ガス2：テトラエトキシシラン	0.3体積%

- 5 クリアハードコート層が設けられた基板フィルム101～123のクリアハードコート層上に、上記反応ガス、反応条件により大気圧プラズマ処理を行い、防湿膜としてそれぞれ180nmの膜厚の酸化ケイ素膜を作製した。

〈透明導電膜の作製〉

- 10 供給電力を12W/cm<sup>2</sup>に変更した以外は、防湿膜の形成と同様の大気圧プラズマ条件で、混合ガスは下記の組成に変更したものを流し透明導電膜を作製した。

不活性ガス：ヘリウム	98.69体積%
反応性ガス1：水素	0.05体積%
反応性ガス2：インジウムアセチルアセトナト	1.2体積%
反応性ガス3：ジブチル錫ジアセテート	0.05体積%
15 反応性ガス4：テトラエトキシシラン	0.01体積%

クリアハードコート層、酸化ケイ素層が設けられた基板フィルム101～123の酸化ケイ素層上に、上記反応ガス、反応条件により大気圧プラズマ処理を行い、透明導電膜として錫ドーパ酸化インジウム膜（ITO膜）を作製し（厚み110nm）、透明導電性フィルム201～223とした。

- 20 このようにして得られた透明導電性フィルムを201～223に対し、下記の評価を行った。

《透過率》

東京電色製TURBIDITY METER T-2600DAで測定した。

### 《透湿度評価》

透湿度は J I S - Z - 0 2 0 8 に記載の条件 (4 0 °C、9 0 % R H) で測定した。  
また、1 時間 1 8 0 °C で加熱後、1 時間室温で放冷するという一連の冷熱サイクル  
を 1 0 回行った後での測定も行った。

### 5 《比抵抗》

J I S - R - 1 6 3 7 に従い、四端子法により求めた。なお、測定には三菱化学  
製ロレスター G P、M C P - T 6 0 0 を用いた。

透明導電性フィルム 2 0 1 ~ 2 2 3 について、比抵抗、透過率と透湿度を評価し  
た結果を表 2 に示す。



表 2

透明 導電性 フィルム	透過率 (%)	透湿度 (即) (g/m <sup>2</sup> /d)	透湿度 (冷熱サイクル後) (g/m <sup>2</sup> /d)	比抵抗 ( $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ )	備考
201	87	0.47	1.00	2.3	本発明
202	88	0.48	0.88	2.3	本発明
203	88	0.48	0.71	2.2	本発明
204	88	0.48	0.79	2.2	本発明
205	88	0.48	0.97	2.3	本発明
206	88	0.45	*	2.8	比較
207	88	0.43	0.93	2.7	本発明
208	88	0.43	0.83	2.7	本発明
209	88	0.43	0.81	2.8	本発明
210	88	0.51	0.91	1.7	本発明
211	88	0.52	0.83	1.7	本発明
212	88	0.49	0.97	1.8	本発明
213	88	0.49	0.88	1.8	本発明
214	88	0.41	0.95	1.9	本発明
215	88	0.41	0.89	1.9	本発明
216	88	0.34	0.96	1.7	本発明
217	88	0.33	0.83	1.7	本発明
218	88	0.33	0.69	1.7	本発明
219	88	0.48	2.48	2.3	比較例
220	88	0.43	1.43	2.7	比較例
221	85	0.33	6.4	1.9	比較例
222	85	0.3	*	2.6	比較例
223	87	0.31	*	2.5	比較例

\*206、222、223 は、冷熱サイクル中に軟化・変形して透湿度測定できず

表 2 で示されたように、大気圧プラズマ処理によって設けられた酸化ケイ素膜に  
5 より、本発明の基板フィルムや比較例の基板フィルムの透湿度が低く抑えられてい  
ることがわかる。

また本発明の基板フィルムは線膨張率が小さいため、冷熱サイクルを経た後でも  
透湿度の劣化が小さく、良好な透明導電性フィルムを与える。一方比較例の透明導

電性フィルム 219～221 は、基材である基板フィルム 119～121 の線膨張率が大きいため、防湿層を形成することによって低い透湿度を達成できるものの、冷熱サイクルを経た後では支持体の膨張と収縮により防湿層がひび割れ透湿度が悪化してしまい、好ましくない。また、透明導電性フィルム 222、223 は、基板フィルム 122、123 の耐熱性が低いために冷熱サイクル中に変形してしまい、好ましくない。

大気圧プラズマ処理によって、本発明の基板フィルムや比較例の基板フィルム上に高い透過率と低い比抵抗の透明導電膜を設けることができた。

### 実施例 3

10 上述した本発明の透明導電性フィルム 201～205、207～218、比較例の透明導電性フィルム 206、219～223 を用いて、第 4 図に示すような TN 液晶表示素子を以下の方法で作製した。

#### 〈TN 液晶表示素子の作製方法〉

上記透明導電性フィルムを透明導電性基材 401 としてその上に、平滑化のための樹脂層（省略）をコートし、さらにその上に直接あるいは二酸化ケイ素膜等を介して透明導電膜を形成し、ストライプ形状等にパターンニング加工して表示用電極 402 を形成させ、同じ透明導電性基材を用いて対向基板を作製、即ち、対向基板側にも表示用電極を形成し、さらに、配向膜 403、シール材（図示していない）をそれぞれ印刷法等で形成し、スペーサー散布を行った後、両基板を対向させて圧着し空セルを構成する。そしてこの空セルに真空注入法で液晶 404 を注入し、対向する表示用電極に駆動電圧が印加されるように端子部を取り出し、図示していないが、位相差板、偏光板、タッチパネル、光源を組み合わせることによって液晶表示素子を形成した。

このようにして作製した液晶表示素子において、本発明の透明導電性フィルム 201～205、207～218は良好な画像が得られたが、比較例の透明導電性フィルム 206、219～223においては画像の歪み・色調のずれが認められた。

#### 実施例 4

- 5      また、本発明の透明導電性フィルム 201～205、207～218、比較例の透明導電性フィルム 206、219～223を用いて、第5図に示すような単純マトリックス駆動有機EL素子を以下の方法で作製した。

#### 〈有機EL素子の作製方法〉

- 10      透明導電性基材 501として前記透明導電性フィルムを用い、この上に透明導電膜（陽電極）502をパターンニングした。その後、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げ乾燥した。次いで、透明導電膜表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置でN,N'-ジフェニルメートリル-4,4'-ジアミン-1,1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層503とした。

- 15      さらに、Alq<sub>3</sub>:トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層504とした。

- 20      次いで、スパッタ装置でDCスパッタ法にてAl-Sm合金（Sm:10at%）をターゲットとして陰電極505を200nmの厚さに製膜した。この時のスパッタガスにはArを用い、ガス圧3.5Pa、ターゲットと基板間距離（Ts）9.0cmとした。また、投入電力は1.2W/cm<sup>2</sup>とした。

最後に、SiO<sub>2</sub>を200nmの厚さにスパッタして保護層506として、有機EL発光素子を得た。この有機EL発光素子は、それぞれ2本ずつの平行ストライプ状陰電極と、8本の平行ストライプ状用電極を互いに直交させ、2×2mm縦横

の素子単体（画素）を互いに2mmの間隔で配置し、 $8 \times 2$ の16画素の素子としたものである。

このようにして得られた有機EL素子を9Vで駆動させたところ、実施例の透明導電性フィルム201～205、207～218では $350\text{cd/m}^2$ 以上の輝度が得られたが、比較例の透明導電性フィルム206、219～223では $50\text{cd/m}^2$ 以下であり、有機EL素子としての必要な発光強度が得られなかった。

#### 実施例5

さらに、上述した本発明の透明導電性フィルム201～205、207～218、比較例の透明導電性フィルム206、219～223を用いて、第6図に示すようなタッチパネルを以下の方法で組み立てた。

#### 〈タッチパネルの組み立て方法〉

第6図における下部電極606にはタッチパネル用ガラスITO（スパッタリング製膜品）を用い、上部電極605の透明導電性基材601として、本発明の透明導電性フィルム201～205、207～218、比較例の透明導電性フィルム206、219～223を用いた。そして、透明導電性基材の透明導電膜面603、604を向かい合わせにし、熱硬化タイプドットスペーサ607を用い、間隔を $7\mu\text{m}$ 空けてパネル化してタッチパネルを組み立てた。符号602は、タッチパネル用ガラス基材である。

このようにして組み立てたタッチパネルの下に適当な画像を置き、ななめ $45^\circ\text{C}$ から視認して、透過して見える画像が歪まずに見えるか視認性試験を行ったところ、実施例の透明導電性フィルム201～205、207～218では歪みなく画像を視認できたが、比較例透明導電性フィルム206、219～223では歪みが確認された。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば複屈折が小さく波長分散特性が正分散であって、ガラス転移温度が高く、また線膨張率の低い液晶ディスプレイ用、有機ELディスプレイ用、またはタッチパネル用等、ディスプレイ基板用透明フィルムを提供することができた。

また、本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上に防湿膜を設けることで、フィルムの透湿度を、基板フィルムが用いられる電子機器等に悪影響を与えない程度にまで下げることができた。

また、防湿膜を付与した本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上には、透明度が高く比抵抗の低い透明導電膜を設けることができた。

さらに、本発明のディスプレイ基板用透明フィルム上に設ける防湿膜、透明導電膜を大気圧プラズマ処理により成膜することで、高い品質・生産性で透明導電性フィルムを製造することが可能となった。

その結果、良質な液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル等を作製することができた。

## 請求の範囲

1. ディスプレイ基板用透明フィルムにおいて、セルロースエステルを含有し、且つ、可塑剤含有量が1%未満であつて、搬送方向と巾手方向とそれぞれに3  
5 ~100%延伸されていることを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルム。

2. 前記セルロースエステルと下記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

10 一般式(1)  $R_{4-n}Si(OR')_n$

(式中、R、R' は水素原子または1価の置換基を表し、nは3または4である。)

3. 前記セルロースエステルと前記一般式(1)で表されるアルコキシシランの加水分解重縮合物が、下記一般式(2)で表され、前記一般式(2)で表され  
15 る無機高分子化合物の質量の和が、前記透明フィルムに対して40質量%未満であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

一般式(2)  $R_{4-n}SiO_{n/2}$

(ここにおいて、Rは前記一般式(1)と同義である。)

20 4. イソシアナート基、チオイソシアナート基、酸無水物残基のいずれかを複数有する有機架橋剤を1~20質量%含有させ、セルロースエステルを架橋させたことを特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

5. 前記セルロースエステルの数平均分子量が、100000以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

5

6. 前記セルロースエステルの置換基が、下記の式(A)および(B)を満たすセルロースエステルであることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

式(A)  $0 \leq Y \leq 1.5$

10 式(B)  $1.0 \leq X + Y \leq 2.9$

(ここで、Xはアセチル基による置換度、Yはアルコキシシリル基を有する置換基による置換度を表す。)

7. 前記セルロースエステルのアセチル基による置換度が2.2以上2.9未満であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

15

8. 架橋ポリマーを含有し、前記セルロースエステルと前記架橋ポリマーとがセミIPN(半相互貫入型網目構造)型ポリマーアロイを形成していることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

20

9. 前記架橋ポリマーが前記ディスプレイ基板用透明フィルムに対し、5～

50質量%含有されていることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

10. TMA（応力ひずみ測定）で測定したガラス転移温度が180℃以上  
5 で、かつMD方向とTD方向の線膨張率がいずれも5～50ppm/℃の範囲にあるセルロースエステルフィルムからなることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

11. 波長590nmでの面内リターデーション値を $R_0(590)$ とし、  
10 波長480nmでの面内リターデーション値を $R_0(480)$ としたとき、その比 $[R_0(480)/R_0(590)]$ が0.8以上1.0未満であることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルム。

12. 請求の範囲第1項～第11項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板用透明フィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物または金属窒化物を含有する防湿膜が設けられ、さらにこの防湿膜上または防湿膜が設けられた面と反対側の面に透明導電膜が設けられていることを特徴とするディスプレイ基板。

13. 前記防湿膜が主として酸化珪素から構成されていることを特等とする請求の範囲第12項に記載のディスプレイ基板。

14. 前記防湿膜および前記透明導電膜が大気圧または大気圧近傍の圧力下



において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって形成されたことを特徴とする請求の範囲第12項または第13項に記載のディスプレイ基板。

5

15. 請求の範囲第12項～第14項のいずれか1項に記載のディスプレイ基板を用いた液晶ディスプレイ。

16. 請求の範囲第12項～第14項のいずれか1項に記載のディスプレイ  
10 基板を用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

17. 請求の範囲第12項～第14項のいずれか1項に記載のディスプレイ  
基板を用いたタッチパネル。

15 18. 流延製膜法によりディスプレイ基板用透明フィルムを製造する方法であって、流延用支持体上に、セルロースエステルを含有し、且つ、可塑剤含有量が1%未満のドープを流延し、ウェブを形成した後、前記ウェブを搬送方向と巾手方向とそれぞれに3～100%延伸し、前記ウェブを乾燥することを特徴とするディスプレイ基板用透明フィルムの製造方法。

20

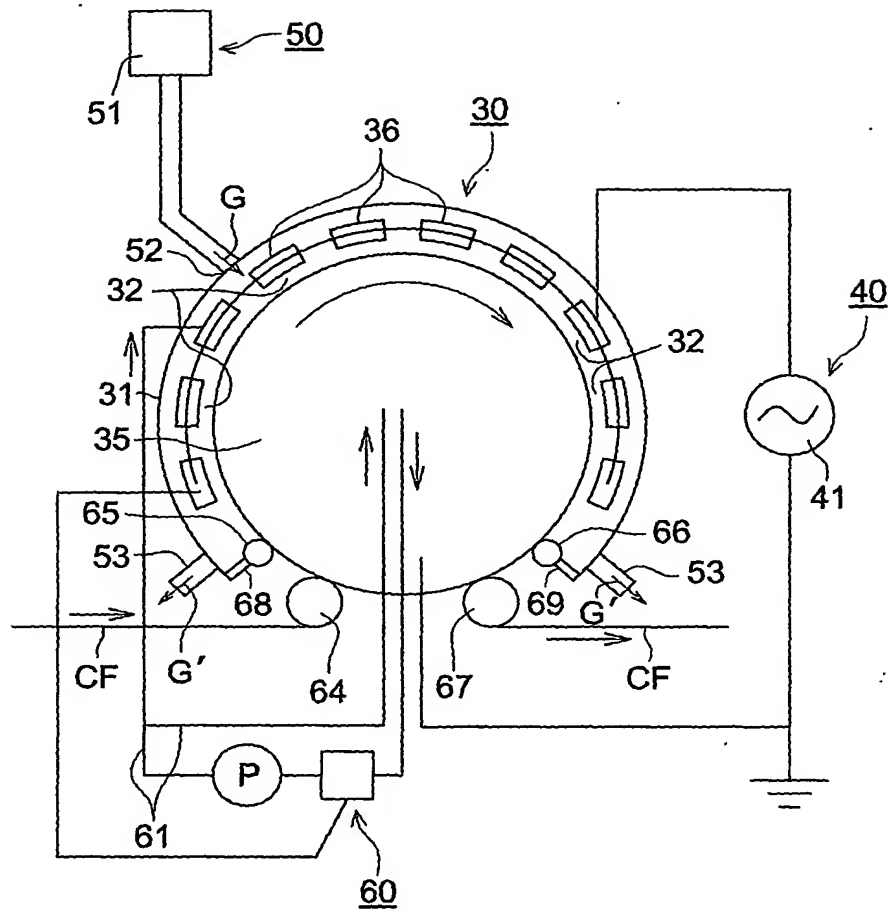
19. 請求の範囲第18項に記載の製造方法で製造したディスプレイ基板用透明フィルム上に、大気圧または大気圧近傍の圧力下において、対向する電極間に高周波電圧をかけて放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、前記

プラズマ状態の反応性ガスに前記透明フィルムを晒すことによって、防湿膜および透明導電膜を形成することを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

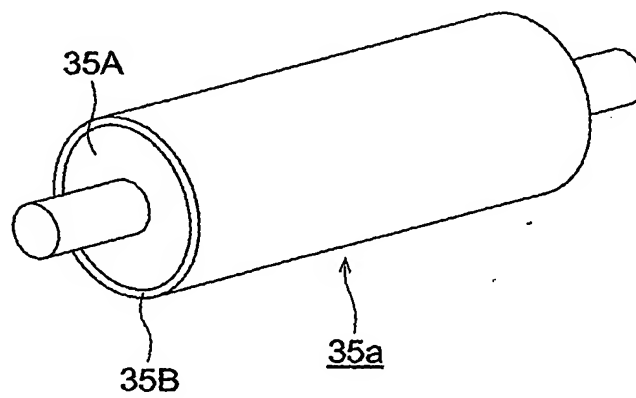
20. 前記高周波電圧の周波数が  $100\text{ kHz} \sim 2.5\text{ GHz}$  の範囲であり、  
5 かつ供給電力が  $1\text{ W/cm}^2 \sim 50\text{ W/cm}^2$  の範囲であることを特徴とするディスプレイ基板の製造方法。

21. 前記高周波電圧の周波数が  $100\text{ kHz} \sim 150\text{ MHz}$  の範囲であることを特徴とする請求の範囲第20項に記載のディスプレイ基板の製造方法。

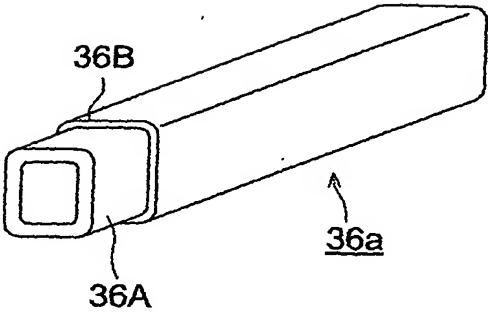
## 第 1 図



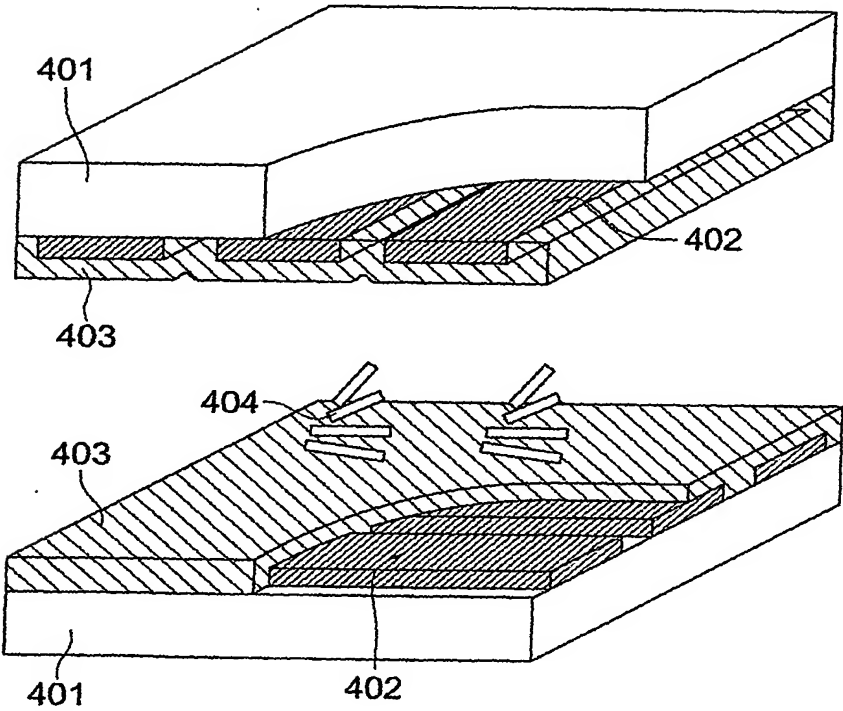
## 第 2 図



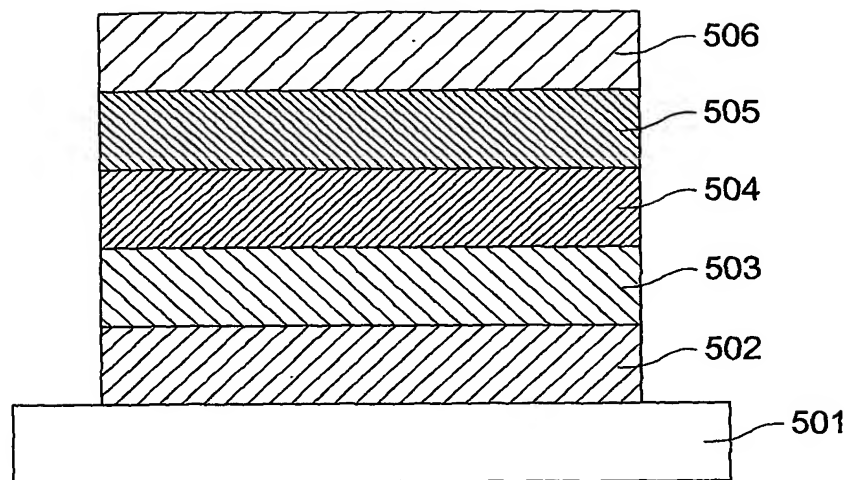
第 3 図



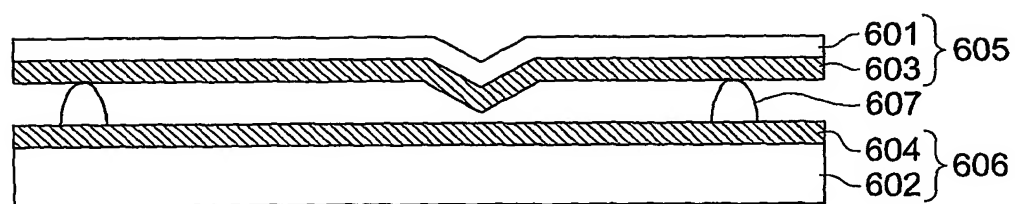
第 4 図



第 5 図



第 6 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006690

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G09F9/30, 310

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G09F9/00-9/00, 366, G09F9/30-9/46, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-055477 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), Full text (Family: none)	1-21
Y	JP 2001-277267 A (Konica Corp.), 09 October, 2001 (09.10.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
Y	JP 2003-053882 A (Konica Corp.), 26 February, 2003 (26.02.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 June, 2004 (03.06.04)

Date of mailing of the international search report

22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006690

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-096236 A (Konica Corp.), 03 April, 2003 (03.04.03), Full text (Family: none).	1-21
A	JP 2002-146044 A (Konica Corp.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text & US 2002/86163 A1	1-21
A	JP 2002-022956 A (Konica Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 2001-131301 A (Konica Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 2003-114330 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
A	JP 2002-311240 A (Konica Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
A	JP 2002-303722 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 2002-296422 A (Konica Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
A	JP 2002-090541 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 2003-121823 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
A	JP 2003-082118 A (Konica Corp.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text (Family: none)	1-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006690

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-292659 A (Konica Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-21
A	JP 2002-194228 A (Konica Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full text & US 2002/123209 A1	1-21



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G09F 9/30

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G09F9/00-9/00, 366, G09F9/30-9/46, C08J5/00-5/02  
C08J5/12-5/22

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-055477 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 02. 26 全文 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 2001-277267 A (コニカ株式会社) 2001. 10. 09 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 2003-053882 A (コニカ株式会社) 2003. 02. 26 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

星 野 浩 一

2M

8602

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-096236 A (コニカ株式会社) 2003. 04. 03 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-146044 A (コニカ株式会社) 2002. 05. 22 全文 & US 2002/86163 A1	1-21
A	JP 2002-022956 A (コニカ株式会社) 2002. 01. 23 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-131301 A (コニカ株式会社) 2001. 05. 15 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2003-114330 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 18 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-311240 A (コニカ株式会社) 2002. 10. 23 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-303722 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 18 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-296422 A (コニカ株式会社) 2002. 10. 09 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-090541 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 03. 27 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2003-121823 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 23 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2003-082118 A (コニカ株式会社) 2003. 03. 19 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-292659 A (コニカ株式会社) 2002. 10. 09 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-194228 A (コニカ株式会社) 2002. 07. 10 全文 & US 2002/123209 A1	1-21